F. URSEANU
C. TĂRĂBAȘANU-MIHĂILĂ
G. BOZGA

PROBLEME DE CHIMIE ȘI DE TEHNOLOGIE CHIMICĂ

Scanned with OKEN Scanner

Dr. ing. FLORIAN URSEANU
Dr. ing. CORNELIU TĂRĂBĂȘANU-MIHĂILĂ
Ing. GRIGORE BOZGA

PROBLEME DE CHIMIE ȘI DE TEHNOLOGIE CHIMICĂ

EDITURA TEHNICĂ
București, 1978

Scanned with OKEN Scanner

Cartea tratează în prima parte principalele noțiuni ajutătoare pentru calcule chimice: stabilirea compoziției substanțelor și a formulelor chimice ale acestora, calcule cu echivalenți-gram, aplicații de calcul cu substanțe în stare gazoasă, soluții și unele proprietăți ale acestora, stabilirea compoziției amestecurilor de substanțe și a purității acestora, cinetică chimică, termochimie, echilibre chimice, disociație electrolitică, aplicații de calcul referitoare la procesele electrochimice.

În partea a doua a cărții sînt tratate aspectele de bază referitoare la calculele de tehnologie chimică: stabilirea bilanțurilor de masă și de energie, probleme de tehnologie anorganică (dedurizarea apei, tehnologia acidului sulfuric, amoniacului, acidului azotic, produselor sodice, îngrășămintelor, silicaților și compușilor oxidici) și probleme de tehnologie organică (procese pirogenetice, sulfonare, nitrare, halogenare, hidrogenare și reducere, oxidare, aminare, alchilare, oxosinteză, acilare, hidroliză, polimerizare, policondensare, coloranți, produse farmaceutice, tenside etc.).

Lucrarea, realizată prin probleme (rezolvate și propuse) cu un grad de dificultate sporit față de cele publicate pînă în prezent, se adresează în primul rînd elevilor din liceele cu profil de chimie și tuturor celor care se pregătesc pentru admiterea în învățămîntul chimic superior, studenților, profesorilor și celor care lucrează în domeniul de specialitate: chimiști, ingineri și subingineri chimiști, cercetători chimiști etc., în intenția de a-i sprijini în aprofundarea cunoștințelor teoretice acumulate și pentru transpunerea eficientă a acestora în practica de laborator și industrială.

Contribuția autorilor la elaborarea lucrăriii:
F. Urseanu — cap.: 1.1—1.6; 1.10—1.12; 3.1—3.7
F. Urseanu și C. Tărăbășanu-Mihăilă — cap.: 4.1—4.19
G. Bozga — cap.: 1.7—1.9; 2.1 și 2.2.

Control științific: dr. ing. DAN SORIN VASILESCU
Redactor: ing. MARIA GEORGESCU
Tehnoredactor: MARIA TRĂSNEA
Coperta: DANA SCHOBEL-ROMAN

Bun de tipar: 26. 06. 1978. Coli de tipar: 24.
Tiraj: 14 500+65 exemple legate.
C.Z. 54 : 66.

Tiparul executat sub comanda nr.: 99, la Intreprinderea Poligrafică „Crișana" Oradea, str. Moscovei nr. 6.
Republico Socialistă România

PREFAȚĂ

Industria chimică constituie astăzi o ramură cheie a țării noastre. Dezvoltarea impetuoasă a acestei industrii se bazează pe resursele minerale concentrate în mod fericit, arareori întîlnite în alte țări de mărimea țării noastre: petrol, gaze naturale, cărbuni, sare, calcar, argile etc.

Această dezvoltare cere formarea unui număr corespunzător de specialiști calificați pentru a exploata, îmbunătăți și dezvolta în continuare ramura industriei cimice.

Culegerea de probleme de față contribuie la această formare de cadre de specialitate, adresîndu-se elevilor de la liceele industriale de chimie, absolvenților de liceu care se pregătesc pentru admiterea în învățămîntul chimic superior (chimiști, ingineri și subingineri chimiști), studenților din învățămîntul chimic superior, precum și cadrelor tehnice și specialiștilor care lucrează în domeniul chimiei.

Prezentînd atît probleme de chimie cît și probleme de tehnologie chimică (pînă la această dată este prima culegere de probleme de tehnologie chimică), lucrarea de față oferă celor care doresc să învețe abordarea multor probleme teoretice sau practice o cale extrem de eficientă: pentru orice problemă este bine să se încerce rezolvarea fără a se apela la ajutorul soluției date în culegere; pe de o parte se obține în acest fel un mod de învățare activ, antrenant, iar pe de altă parte căile de rezolvare pot diferi de cele indicate în culegere. Abia după ce cititorul a rezolvat singur o problemă (sau măcar a încercat s-o rezolve), trebuie apelat la soluția prezentată, pentru verificarea rezultatului și a modului în care acest rezultat a fost obținut.

Dacă resursele minerale de care aminteam la început au o durată limitată, epuizîndu-se treptat, resursa permanentă, inepuizabilă și cea mai importantă a industriei cimice, ca a oricărei alte industrii de altfel, este inteligența, priceperea și hărnicia omenească. Sper că această lucrare va aduce o contribuție în acest sens.

Prof. dr. docent ing. ALEXANDRU T. BALABAN
Membru corespondent al Academiei R.S.R.

Scanned with OKEN Scanner

CUPRINS

Prefață 3

Notații generale 8

1. **Noțiuni ajutătoare pentru calcule chimice** 9
1.1. Aplicații de calcul privind stabilirea compoziției substanțelor 9
Probleme propuse 10
1.2. Aplicații de calcul privind stabilirea formulelor chimice 11
Probleme propuse 15
1.3. Stabilirea echivalenților-gram. Calcule cu echivalenți 17
Probleme propuse 21
1.4. Aplicații de calcul cu substanțe în stare gazoasă 22
Probleme propuse 34
1.5. Aplicații de calcul referitoare la soluții și unele proprietăți ale acestora 37
1.5.1. Soluții 37
1.5.1.1. Moduri de exprimare a concentrației soluțiilor utilizate curent pentru calcule chimice 37
1.5.1.2. Transformări reciproce ale diverselor tipuri de concentrație 38
1.5.1.3. Solubilitatea substanțelor 40
1.5.1.4. Efecte ale interacțiunii dizolvant-dizolvat 43
1.5.1.5. Preparări de soluții. Calcule cu amestecuri de soluții 49
1.5.2. Proprietăți ale soluțiilor 55
1.5.2.1. Presiunea de vapori a soluțiilor 55
1.5.2.2. Urcarea punctului de fierbere al soluțiilor 57
1.5.2.3. Scăderea punctului de solidificare al soluțiilor 58
1.5.2.4. Presiunea osmotică a soluțiilor, legile lui van't Hoff 59
1.5.2.5. Comportarea electroliților în soluție 62
Probleme propuse 64
1.6. Aplicații de calcul privind stabilirea compoziției amestecurilor de substanțe și a purității substanțelor 71
Probleme propuse 73
1.7. Cinetica chimică 75
1.7.1. Viteză de reacție 75
1.7.2. Ordin de reacție 76
1.7.3. Constanta de viteză 77
1.7.4. Determinarea parametrilor E și k_0 78
1.7.5. Reacții catalitice 80
1.7.6. Măsura desfășurării unei reacții chimice 81
1.7.7. Reacții de ordinul I și II 83
1.7.8. Determinarea ordinului parțial de reacție 89
Probleme propuse 98
1.8. Termochimie 101
1.8.1. Căldura de reacție 101
1.8.2. Legile termochimiei 103
1.8.3. Măsurarea căldurilor de reacție 106
1.8.4. Variația căldurii de reacție cu temperatura 108
Probleme propuse 110
1.9. Echilibre chimice 113
1.9.1. Constanta de echilibru 114
1.9.2. Moduri de exprimare a constantei de echilibru 115
1.9.3. Echilibre de disociere 116
1.9.4. Echilibre în sisteme eterogene 118
1.9.5. Deplasarea echilibrelor chimice 119
1.9.6. Efectul temperaturii asupra constantei de echilibru 125

Scanned with OKEN Scanner

Probleme propuse 134
1.10. Aplicaţii de calcul privind disociaţia electrolitică 137
1.10.1. Grad de disociere electrolitică 137
1.10.2. Activităţi ionice 140
1.10.3. Concentraţia ionilor în soluţie 141
1.10.4. Echilibrul ionic. Constanta de aciditate. Constanta de bazicitate 142
1.10.5. Efectul ionului comun 145
1.10.6. Constanta de ionizare (disociere) a apei. Produsul ionic al apei. Exponent al concentraţiei ionilor de hidrogen (*p*H) 147
1.10.7. Reacţii ionice în soluţie. Ecuaţii ionice 149
1.10.8. Produsul de solubilitate 150
1.10.9. Hidroliza sărurilor 152
Probleme propuse 155
1.11. Aplicaţii de calcul referitoare la procesele electrochimice 158
1.11.1. Reacţii de oxido-reducere 158
1.11.1.1. Scara electronegativităţii 159
1.11.1.2. Determinarea gradului de oxidare al unui element 160
1.11.1.3. Oxidanţii 161
1.11.1.4. Reducătorii 164
1.11.1.5. Punerea în ecuaţie a reacţiilor de oxido-reducere 165
1.11.1.6. Seria activităţii metalelor (seria tensiunilor). Potenţiale de oxidare standard 167
1.11.1.7. Realizarea unei pile electrice 172
1.11.2. Electroliza 175
1.11.2.1. Generalităţi 175
1.11.2.2. Legile cantitative ale electrolizei 181
Probleme propuse 185
2. Bilanţul de materiale şi bilanţul termic 204
Clasificarea proceselor tehnologice 204
2.1. Bilanţul de materiale 204
2.1.1. Procese în regim nestaţionar 205
2.1.2. Procese în regim staţionar 212
2.2. Bilanţul termic 215
2.2.1. Călduri sensibile 216
2.2.2. Călduri de transformare 218
2.2.3. Stabilirea bilanţurilor termice 219
3. Probleme de tehnologie chimică anorganică 224
3.1. Aplicaţii de calcul privind purificarea şi dedurizarea apei 224
Probleme propuse 228
3.2. Tehnologia compuşilor cu sulf 229
Probleme propuse 231
3.3. Tehnologia compuşilor cu azot 233
Probleme propuse 237
3.4. Tehnologia îngrăşămintelor minerale 238
Probleme propuse 240
3.5. Tehnologia produselor sodice 243
Probleme propuse 247
3.6. Tehnologia clorului şi a compuşilor derivaţi 248
Probleme propuse 251
3.7. Tehnologia silicaţilor şi a compuşilor oxidici 253
3.7.1. Lianţi 253
3.7.2. Ceramică 261
3.7.3. Sticlă 263
Probleme propuse 268
4. Probleme de tehnologie chimică organică 270
4.1. Procese pirogenetice 270
Probleme propuse 272
4.2. Sulfonarea 274
Probleme propuse 276
4.3. Nitrarea 279

Scanned with OKEN Scanner

Probleme propuse 282
4.4. Halogenarea 284
Probleme propuse 286
4.5. Hidrogenarea şi reducerea 288
Probleme propuse 290
4.6. Oxidarea 293
Probleme propuse 295
4.7. Aminarea 297
Probleme propuse 299
4.8. Alchilarea 300
Probleme propuse 304
4.9. Oxosinteza 305
Probleme propuse 308
4.10. Carboxilarea 309
Probleme propuse 311
4.11. Esterificarea 312
Probleme propuse 315
4.12. Acilarea 317
Probleme propuse 319
4.13. Hidroliza şi hidratarea 320
Probleme propuse 320
4.14. Condensarea 326
Probleme propuse 328
4.15. Tehnologia compuşilor macromoleculari 330
Probleme propuse 334
4.16. Tehnologia coloranţilor 335
Probleme propuse 338
4.17. Tehnologia produselor farmaceutice 340
Probleme propuse 342
4.18. Tehnologia produselor fitofarmaceutice 346
Probleme propuse 347
4.19. Tehnologia tensidelor 349
Probleme propuse 351
Răspunsuri 353
Bibliografie 372
Anexe 374

Scanned with OKEN Scanner

NOTAȚII GENERALE

at — atmosferă fizică
A — amper
C — concentrație
d — densitate relativă
e^- — sarcina electronului
g — gram
h — oră
H — entalpie
I — intensitatea curentului electric
l — litru
m — masă
m — concentrație molară (molaritate)
mol_s — concentrație molală (molalitate)
M — masa atomică sau moleculară relativă
$\mathscr{M}$ — masa atomică sau moleculară absolută
n — număr de atomi gram sau de moli
n — concentrație normală (normalitate)
N — numărul lui Avogadro
p — presiune
q — cantitate de electricitate
Q — cantitate de căldură
R — constanta universală a gazelor ideale
s — secundă
t — temperatură, în °C
T — temperatură, în °K
v — viteză de reacție
V — volum
x — fracție molară
ρ — densitate absolută
ρ° — densitatea absolută a unui gaz, în condiții normale
η — randament
τ — timp
Δ — operator folosit pentru a indica variația unei mărimi

* * *

Prescurtări utilizate în text

at.g — atom gram
c.n. — condiții normale (0°C, 1 at)
echiv-g — echivalent-gram
i.g. — ion-gram
min — minut
mol — moleculă-gram

În toate calculele în care a intervenit aerul, acesta a fost considerat ca avînd compoziția volumetrică: 20% O_2 și 80% N_2.

De asemenea, s-a lucrat cu mase atomice (din anexa I) rotunjite la valoarea întreagă cea mai apropiată; excepții: $M_{Ar}=39{,}9$, $M_{Cl}=35{,}5$ și $M_{Ni}=58{,}7$

1. NOȚIUNI AJUTĂTOARE PENTRU CALCULE CHIMICE

1.1. APLICAȚII DE CALCUL PRIVIND STABILIREA COMPOZIȚIEI SUBSTANȚELOR

Compoziția substanțelor, denumită în mod curent „compoziție elementară" se exprimă prin rapoarte (părți) de masă sau procente de masă ale elementelor care intră în constituția moleculelor și se stabilește pe baza formulei chimice sau a unor date furnizate de analiza sau sinteza compusului respectiv.

Exemple

1. Să se exprime compoziția acidului sulfuric pe baza formulei sale moleculare, H_2SO_4

Rezolvare

a) Compoziția în părți de masă

$$H : S : O = 2 \cdot 1 : 1 \cdot 32 : 4 \cdot 16 = 2 : 32 : 64 = 1 : 16 : 32$$

Rezultatul se prezintă de obicei prin raportul celor mai mici numere întregi ale maselor elementelor care compun molecula, deci

$$H : S : O = 1 : 16 : 32$$

b) Compoziția procentuală

$$M_{H_2SO_4} = 98$$

$$H\% = \frac{2}{98} \cdot 100 = 2{,}04 \qquad S\% = \frac{32}{98} \cdot 100 = 32{,}65 \qquad O\% = \frac{64}{98} \cdot 100 = 65{,}31$$

2. Prin arderea unei cantități de hidrocarbură au rezultat 26,4 mg CO_2 și 21,6 mg H_2O. Să se stabilească compoziția hidrocarburii.

Rezolvare

$$m_C = \frac{26{,}4}{44} \cdot 12 = 7{,}2 \text{ mg.} \quad m_H = \frac{21{,}6}{18} \cdot 2 = 2{,}4 \text{ mg;} \quad m_{C_xH_y} = 7{,}2 + 2{,}4 = 9{,}6 \text{ mg.}$$

a) Compoziția în părți de masă $C : H = 7{,}2 : 2{,}4 = 3 : 1$

Scanned with OKEN Scanner

b) Compoziția procentuală $C\% = \frac{7,2}{9,6} \cdot 100 = 75$

$H\% = \frac{2,4}{9,6} \cdot 100 = 25$

3. Pentru sinteza a 282 g de dibromderivat s-au consumat 240 g de brom, prin tratare cu o alchenă. Să se stabilească compoziția produsului format.

Rezolvare

$$C_nH_{2n} + Br_2 \rightarrow C_nH_{2n}Br_2$$

$$n_{Br_2} = \frac{240}{160} = 1,5 \text{ moli } Br_2 \ldots 1,5 \text{ moli } C_nH_{2n}$$

$$m_{C_nH_{2n}} = 282 - 240 = 42; \quad M_{C_nH_{2n}} = \frac{42}{1,5} = 28; \quad 12n + 2n = 28; \quad n = 2; \quad C_2H_4$$

Produsul rezultat va fi deci dibrometanul $C_2H_4Br_2$ ($M = 188$)

a) Compoziția în părți de masă

$$C : H : Br = 2 \cdot 12 : 4 \cdot 1 : 2 \cdot 80 = 24 : 4 : 160 = 6 : 1 : 40$$

b) Compoziția procentuală

— se poate calcula pe baza masei moleculare a dibromderivatului sau din compoziția în părți de masă:

$$C\% = \frac{6}{47} \cdot 100 = 12,76; \quad H\% = \frac{1}{47} \cdot 100 = 2,13; \quad Br\% = \frac{40}{47} \cdot 100 = 85,11$$

Probleme propuse

1. Să se exprime compoziția elementară a următoarelor substanțe: NO, Cr_2O_3, $Fe(OH)_2$ H_3PO_3, Na_2SiO_3, $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, C_4H_8, C_2H_4O, C_2H_7N, $C_6H_6O_3S$.

2. Să se stabilească compoziția substanței organice cu formula C_xH_yO, dacă pentru arderea completă a unei jumătăți de mol, avînd masa de 16 g, s-au consumat 84 l (c.n.) aer.

3. O cantitate de 16,8 g carbonat de metal alcalino-pămîntos scade în greutate cu 52,38% prin calcinare. Să se identifice metalul și să se stabilească compoziția carbonatului.

4. Prin arderea completă cu oxigen a 24,6 mg substanță organică se formează 52,8 mg CO_2, 9 mg H_2O și 2,24 ml (c.n.) N_2. Să se stabilească compoziția substanței organice supusă analizei și cantitatea de oxigen consumată pentru ardere.

5. O cantitate de 13,54 g alamă (aliaj Cu-Zn) degajă prin tratare cu H_2SO_4 în exces un volum gazos egal cu 4,704 l (c.n.). Să se stabilească compoziția alamei respective.

6. O cantitate de 9,3 g fosfor alb se transformă prin oxidare lentă cu aer în 16,5 g oxid de fosfor; să se stabilească compoziția produsului format. Dacă aceeași cantitate de fosfor s-ar arde în aer ar rezulta un alt oxid cu compoziția P:O=31:40. Să se determine în ce raport volumetric se află cele două cantități de aer consumate pentru formarea fiecărui oxid în parte.

7. Prin tratarea a 230 ml alcool monohidroxilic saturat aciclic ($\rho = 0,79$ kg/l) cu sodiu în exces se degajă 44,24 l (c.n.) H_2. Să se identifice produsul rezultat și să se stabilească compoziția acestuia.

8. Să se calculeze cîte grame de O_2 se degajă prin calcinarea energică a 32 g oxid metalic cu compoziția Me:O=4:1, cunoscînd că se formează un alt oxid al metalului respectiv, cu compoziția Me:O=8:1.

Scanned with OKEN Scanner

9. Cîte grame de duraluminiu (aliaj al aluminiului cu 5% Cu, 1% Mg şi 0,8% Mn) sînt necesare astfel ca prin tratare cu soluţie de acid clorhidric concentrat să rezulte 234,482 l (c.n.) H_2?

10. Care este raportul de combinare a elementelor din molecula acidului bibazic $H_2S_xO_y$ cu masa moleculară 82 şi conţinutul de sulf de 39,02%?

1.2. APLICAŢII DE CALCUL PRIVIND STABILIREA FORMULELOR CHIMICE

Prin *formulă chimică* se înţelege notarea prescurtată a moleculei unei substanţe (simplă sau compusă). Acest lucru se realizează cu ajutorul simbolurilor elementelor care o compun. Se deosebesc următoarele trei tipuri de formule pentru o substanţă:

a) *Formulă brută*: arată felul elementelor componente şi rapoartele de masă în care acestea intră în compoziţia moleculei. Stabilirea formulei brute a unei substanţe se face pe baza „compoziţiei elementare" a acesteia.

Exemple

1. Să se stabilească formula brută a hidrocarburii pentru care în urma analizei elementare s-a stabilit compoziţia:

$$C\% = 88{,}88 \text{ şi } H\% = 11{,}11, \text{ respectiv } C : H = 8 : 1$$

Rezolvare

Substanţa respectivă este de forma C_xH_y. x şi y fiind cele mai mici numere întregi reprezentînd numărul de atomi ai elementelor din moleculă care exprimă raportul de combinare a acestora. Determinarea lui x şi y se face astfel:

$$x = \frac{88{,}88}{12} = 7{,}4 \quad \left|\begin{matrix}1\\1{,}5\end{matrix}\right| \quad \left|\begin{matrix}2\\3\end{matrix}\right| \qquad \text{sau} \qquad x = \frac{8}{12} = 0{,}66 \quad \left|\begin{matrix}1\\1{,}5\end{matrix}\right| \quad \left|\begin{matrix}2\\3\end{matrix}\right|$$

$$y = \frac{11{,}11}{1} = 11{,}11$$

$$y = \frac{1}{1} = 1$$

Formula brută este C_2H_3.

Formula brută a unei substanţe reflectă legea lui Proust (legea proporţiilor definite, legea constanţei compoziţiei), potrivit căreia fiecare substanţă are o compoziţie constantă, fiind formată din aceleaşi elemente şi în aceeaşi proporţie, indiferent de metoda prin care substanţa respectivă a fost obţinută.

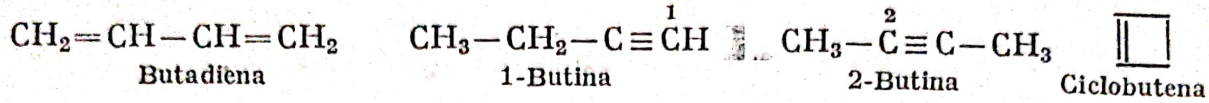
b) *Formulă moleculară*: arată numărul de atomi din fiecare element care intră în compoziţia moleculei. Formula moleculară este un multiplu întreg, n, al formulei brute, care se stabileşte pe baza raportului dintre masa moleculară a substanţei şi cea a formulei brute (n arată de cîte ori trebuie amplificată aceasta din urmă).

Astfel, pentru exemplul de mai sus s-a determinat masa moleculară a hidrocarburii respective $M = 54$. Deci numărul de amplificare va fi: $n = \frac{54}{27} = 2$, iar formula moleculară $(C_2H_3)_2$, adică C_4H_6.

Scanned with OKEN Scanner

c) *Formula structurală*: arată modul de legare și dispunere a atomilor în moleculă și se stabilește scriind toate structurile posibile care au formula moleculară determinată (structuri izomere), identificînd apoi între acestea pe cea care are proprietățile fizico-chimice ale substanței analizate.

De exemplu, pentru hidrocarbura C_4H_6 se pot scrie următorii compuși izomeri:



Hidrocarbura analizată avînd punctul de fierbere $p_f = 4{,}75°C$ (la 757 mmHg), înseamnă că este butadienă.

2. Să se stabilească formula moleculară a substanței cu compoziția P% = 43,66, O% = = 56,34 și $M = 284$.

Rezolvare

$$P_xO_y \left| \begin{array}{l|l|l} x = \dfrac{43{,}66}{31} = 1{,}41 & 1 & 2 \\ y = \dfrac{56{,}34}{16} = 3{,}52 & 2{,}5 & 5 \end{array} \right.$$

Formula brută este P_2O_5 ($M = 142$)

$n = \dfrac{284}{142} = 2$ Formula moleculară este P_4O_{10}

Problema se poate rezolva și în felul următor:

$$P_xO_y \quad x = \frac{43{,}66 \cdot 284}{31 \cdot 100} = 4 \quad y = \frac{56{,}34 \cdot 284}{16 \cdot 100} = 10 \quad P_4O_{10}$$

La multe substanțe însă formula moleculară se confundă cu cea brută (CH_4, C_3H_8, CH_3OH, $HCOOH$, SO_2, CaO, KOH, HNO_3, $CrCl_3$ etc.); cazul respectiv se întîlnește la majoritatea compușilor anorganici:

3. Să se stabilească formula moleculară a substanței cu compoziția Na : S : O = 23 : 16 : 24 și $M = 126$.

Rezolvare

$$Na_xS_yO_z \left| \begin{array}{l|l} x = \dfrac{23}{23} = 1 & 2 \\ y = \dfrac{16}{32} = 0{,}5 & 1 \\ z = \dfrac{24}{16} = 1{,}5 & 3 \end{array} \right.$$

Na_2SO_3 (sulfit de sodiu); corespunde la $M = 126$.

De cele mai multe ori formula chimică a unei substanțe se stabilește pe baza unor date obținute la analiza sau sinteza acesteia, ca în exemplele următoare.

4. Prin arderea a 14,7 g substanță organică cu $M = 98$, compusă din carbon, hidrogen și oxigen, rezultă 20,16 l (c.n.) CO_2 și apă. Să se stabilească formula moleculară și compoziția substanței cunoscînd că este ciclică (ciclu de șase atomi de carbon), iar suma atomilor din moleculă este egală cu 17.

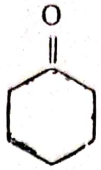
Scanned with OKEN Scanner

Rezolvare

$$n_{C_xH_yO_z} = \frac{14,7}{98} = 0,15 \text{ moli} \ldots \frac{20,16}{22,4} = 0,9 \text{ moli } CO_2$$

$$1 \text{ mol} \ldots \frac{0,9}{0,15} = 6 \text{ moli } CO_2, \quad \text{deci } x = 6 \text{ (atomi C)}$$

$$\begin{cases} y+z=17-6 \\ 1y+16z=98-6\cdot 12 \end{cases} \Bigg| \begin{matrix} y=10 \\ z=1 \end{matrix} \quad C_6H_{10}O$$



ciclohexanona

$$C : H : O = 72 : 10 : 16 = 36 : 5 : 8$$

$$C\% = \frac{72}{98}\cdot 100 = 73,47; \quad H\% = \frac{10}{98}\cdot 100 = 10,20; \quad O\% = \frac{16}{98}\cdot 100 = 16,33$$

5. Prin tratarea la cald cu soluție de NaOH a unui compus *A* se degajă un gaz *B* cu compoziția N%=82,35 și H%=17,65, rezultînd un compus *C* cu compoziția Na:N:O=23:14:32 și apă. Să se identifice compușii *A*, *B*, *C*.

Rezolvare

$$B \quad N_xH_y \left| \begin{matrix} x = \frac{82,35}{14} = 5,88 \\ y = \frac{17,65}{1} = 17,65 \end{matrix} \right| \begin{matrix} 1 \\ 3 \end{matrix} \Bigg| NH_3 \qquad C \quad Na_{x'}N_{y'}O_{z'} \left| \begin{matrix} x' = \frac{23}{23} = 1 \\ y' = \frac{14}{14} = 1 \\ z' = \frac{32}{16} = 2 \end{matrix} \right| NaNO_2$$

$$A + NaOH \xrightarrow{t^\circ} NH_3 + NaNO_2 + H_2O \quad A \text{ este } NH_4NO_2$$

6. Să se identifice hidrocarburile care amestecate cu cantitatea echivalentă de oxigen și supuse arderii complete produc o creștere de volum gazos egală cu volumul hidrocarburii din amestecul gazos inițial supus arderii.

Să se demonstreze că nu există hidrocarbură care prin ardere completă cu cantitatea echivalentă de oxigen să producă un volum gazos dublu față de cel inițial, supus arderii.

Rezolvare

În primul caz, problema este posibilă pentru hidrocarburile care în ecuația de ardere a unui mol din acestea cu cantitatea echivalentă de oxigen apare o creștere $\Delta n = 1$ în urma arderii:

$$C_xH_y + x + \frac{y}{4} O_2 \rightarrow xCO_2 + \frac{y}{2} H_2O$$

$$\left[x + \frac{y}{2}\right] - \left[1 + x + \frac{y}{4}\right] = 1 \ldots\ldots \text{ rezultă } y = 8$$

Toate hidrocarburile cu opt atomi de hidrogen în moleculă corespund deci datelor problemei: C_3H_8 (propan), C_4H_8 (butenă), C_5H_8 (pentină), C_6H_8 (ciclohexadienă), C_7H_8 (toluen) etc.

Verificare:

$$C_3H_8 + 5O_2 \rightarrow 3CO_2 + 4H_2O \quad (3+4)-(1+5)=1$$

Scanned with OKEN Scanner

$$C_4H_8+6O_2 \rightarrow 4CO_2+4H_2O \quad (4+4)-(1+6)=1$$

$$C_5H_8+7O_2 \rightarrow 5CO_2+4H_2O \quad (5+4)-(1+7)=1$$

$$C_6H_8+8O_2 \rightarrow 6CO_2+4H_2O \quad (6+4)-(1+8)=1$$

$$C_7H_8+9O_2 \rightarrow 7CO_2+4H_2O \quad (7+4)-(1+9)=1$$

În cel de al doilea caz, după ecuația generală de ardere a hidrocarburii și conform condițiilor problemei, nu se verifică relația:

$$\frac{x+\frac{y}{2}}{1+x+\frac{y}{4}}=2 \ldots\ldots \text{rezultă } x=-2 \text{ ! (imposibil)}$$

7. Se amestecă 20 ml hidrocarbură gazoasă cu 125 ml oxigen într-un vas de oțel și se declanșează arderea cu o scînteie electrică. După răcire la 0°C volumul rămas este de 80 ml, iar după trecerea acestuia printr-o soluție de KOH volumul scade la 10 ml și reprezintă CO. Cunoscînd că toate volumele date au fost măsurate în c.n., să se stabilească formula hidrocarburii și să se demonstreze că în cazul în care volumul final de 10 ml ar fi oxigen problema nu ar fi posibilă.

Rezolvare

Cazul I: exces de hidrocarbură față de oxigen ($V_{final}=10$ ml CO)

$$C_xH_y+\frac{4x+y-2n}{4}O_2 \longrightarrow (x-n)CO_2+nCO+\frac{y}{2}H_2O$$

1 mol C_xH_y ... $\frac{4x+y-2n}{4}$ moli O_2 ... $(x-n)$ moli CO_2 ... n moli CO

20 ml C_xH_y ... $\frac{4x+y-2n}{4}\cdot 20$ ml O_2 ... $20(x-n)$ml CO_2 ... $20n$ ml CO

$$\begin{cases} \frac{4x+y-2n}{4}\cdot 20=125 \\ 20(x-n)=80-10 \\ 20n=10 \end{cases} \begin{cases} n=0,5 \\ x=4 \\ y=10 \end{cases} \quad C_4H_{10} \text{ (butan)}$$

Cazul II: oxigenul este în exces față de hidrocarbură ($V_{final}=10$ ml O_2)

$$C_xH_y+x+\frac{y}{4}O_2 \rightarrow xCO_2+\frac{y}{2}H_2O$$

1 mol C_xH_y ... $x+\frac{y}{4}$ moli O_2 ... x moli CO_2

20 ml C_xH_y ... $\left(x+\frac{y}{4}\right)$ 20 ml O_2 ... $20x$ ml CO_2

$$\begin{cases} \left(x+\frac{y}{4}\right)20=125-10 \\ 20x=80-10 \end{cases} \begin{cases} x=\frac{7}{2} \\ y=9 \end{cases} \quad C_7H_{18} \text{ ! (imposibilă)}$$

Scanned with OKEN Scanner

8. Masa moleculară a unei cloruri acide, *A*, din seria benzenului este cu 13,6 % mai mare față de cea a acidului monocarboxilic corespunzător, *B*, de la care derivă.
Să se identifice substanțele *A* și *B* și să se scrie izomerii posibili.

Rezolvare

A $C_nH_{2n-7}COCl$ *B* $C_nH_{2n-7}COOH$

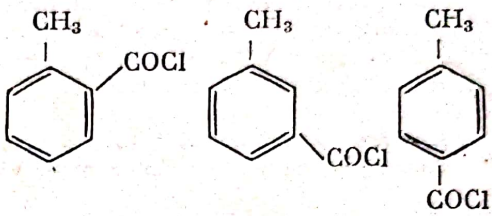
$\Delta m_{cr}=[12n+2n-7+12+16+35,5]-[12n+2n-7+45]=18,5$

$\Delta m_{cr}=13,6$ g . . . . . 100 g $C_nH_{2n-7}COOH$

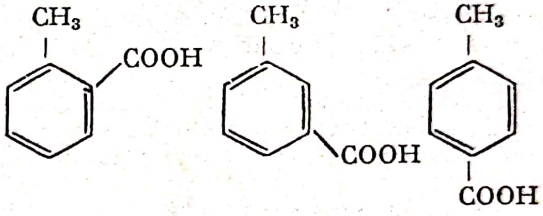
$\Delta m_{cr}=18,5$ g . . . . . $M_{C_nH_{2n-7}COOH}$ $M_{C_nH_{2n-7}COOH}=136$

$12n+2n-7+12+32+1=136$; $n=7$ C_7H_7COCl (*A*); C_7H_7COOH (*B*)

A $CH_3C_6H_4COCl$ clorura acidului toluic



B $CH_3C_6H_4COOH$ acidul toluic



Probleme propuse

1. Să se stabilească formulele moleculare ale compușilor cu următoarele compoziții:

P : O = 31 : 24	(M=220);
Ca : O : H = 20 : 16 : 1	(M=74)
Mg : S : O = 3 : 4 : 6	(M=104);
C : H = 5 : 1	(M=72);
C : H = 9 : 1	(M=40);
C : H : Cl = 12 : 1 : 35,5	(M=97);
C : H : O = 18 : 3 : 8	(M=58);
C : H : O = 12 : 1 : 16	(M=58);
Mn % = 63,22, O % = 36,78	(M=87)
H % = 0,99, Cl % = 35,32, O % = 63,68	(M=100,5)
Ca % = 18,26, Cl % = 32,42, H_2O % = 49,32	(M=219)
C % = 85,71, H % = 14,29	(M=42)
C % = 92,31, H % = 7,69	(M=78)
C % = 52,17, H % = 13,04, O % = 34,78	(M=46)
C % = 40, H % = 6,66, O % = 53,33	(M=60)
C % = 19,67, H % = 4,92, O % = 52,46, N % = 22,95	(M=61)

Scanned with OKEN Scanner

2. O cantitate de 23,61 kg minereu, care conține o sulfură de cobalt, produce prin prăjire 5,376 m^3 (c.n.) bioxid de sulf. Cunoscîndu-se raportul Co : impurități = 2, să se identifice formula moleculară a sulfurii de cobalt.

3. Prin arderea completă a 11,872 ml (c.n.) vapori de alcool monohidroxilic saturat aciclic s-au obținut 46,64 mg CO_2 și vapori de apă. Să se identifice alcoolul și să se determine masa vaporilor de apă rezultați.

4. Să se identifice compusul organic cu compoziția C : H : O = 6 : 1 : 4 care consumă 280 l (c.n.) aer pentru arderea unui mol.

5. O cantitate de 10,8 g metal trivalent consumă 58,8 g H_2SO_4 cu degajare de hidrogen. Să se identifice metalul și să se exprime compoziția sării formate.

6. Prin alchilarea Friedel-Crafts a benzenului cu o alchenă *A*, în prezență de H_3PO_4 (sau $AlCl_3$ anhidră) catalizator, rezultă o hidrocarbură monoalchilată *B*, care ulterior se transformă prin dehidrogenare într-o altă hidrocarbură *C* (monomer important) cu un conținut de 92,31 %C. Să se identifice substanțele *A*, *B*, *C*.

7. Amestecul gazos rezultat prin arderea completă cu cantitatea echivalentă de aer a 11,6 g hidrocarbură, avînd $M = 58$, conține 116,48 l (c.n.) N_2. Să se identifice hidrocarbura.

8. Prin arderea a 14,1 g substanță organică cu $M = 94$, compusă din carbon, hidrogen și oxigen, rezultă 39,6 g CO_2 și apă. Să se identifice substanța cunoscînd că suma atomilor dintr-o moleculă este egală cu 13 și că are capacitatea de a reacționa cu hidroxidul de sodiu.

9. Să se identifice hidrocarburile care amestecate cu cantitatea echivalentă de oxigen și supuse arderii complete produc un volum gazos egal cu cel al amestecului gazos inițial supus arderii (Toate volumele sînt măsurate în aceleași condiții de temperatură și presiune).

10. La clorurarea prin adiție a unei alchene masa acesteia crește cu 24,850 g. Cunoscînd masa alchenei $m = 18,375$ g și că numai 80 % din aceasta s-a clorurat, să se identifice alchena.

11. Prin tratarea cu brom a unei alchene, masa acesteia crește cu 571,4 %. Să se identifice alchena. Cu cîte procente ar crește masa dacă alchena ar fi propenă?

12. Prin încălzirea energică a 16 g substanță anorganică *A* cu compoziția N : H : O = = 7 : 1 : 12, urmată de răcire, rezultă un gaz *B* cu compoziția N % = 63,63, O % = 36,36 și o substanță lichidă *C*. Să se identifice substanțele *A*, *B*, *C* și să se determine cantitatea de substanță *C* formată.

13. Un mol de alcool saturat aciclic consumă pentru ardere completă 4 moli O_2 și tot un mol din același alcool degajă prin tratare cu sodiu în exces un mol de H_2. Să se stabilească formula moleculară a alcoolului și formulele structurale ale izomerilor posibili.

14. Un volum de 6,944 l (c.n.) oxid de sulf, cu un conținut egal de masă a elementelor componente, se trece printr-o soluție care conține 16 g NaOH în 54 ml apă. Să se stabilească compoziția în grame a soluției rezultate.

15. Un *n*-alcan se transformă prin dehidrociclizare (Platforming) într-o hidrocarbură aromatică monoalchilată, din seria benzenului. Să se identifice cele două hidrocarburi, știind că masa hidrogenului degajat în timpul procesului reprezintă 8,69 % din masa hidrocarburii aromatice preparate.

16. Un amestec de metiletilcetonă și un omolog *A* al acesteia, aflați în raport molar de 2 : 1 și avînd masa de 10,1 g, se tratează cu soluție concentrată de bisulfit de sodiu în exces, depunîndu-se prin răcire 25,7 g cristale. Să se identifice combinația carbonilică A și compoziția procentuală a amestecului inițial de cetone.

17. O substanță organică *A*, formată din carbon, hidrogen și oxigen în număr total de șapte atomi într-o moleculă și care are 9,09 % H, se transformă prin hidrogenare într-o

Scanned with OKEN Scanner

substanţă B cu masa moleculară $M_B=46$ şi un conţinut de 13,04% H. Să se identifice substanţele A şi B.

18. Un amestec de disulfură A şi trisulfură B de metal bivalent, cu masa de 4,48 g şi aflate în raport molar $A:B=3:1$, conţine 1,6 g metal. Să se identifice metalul şi substanţele A şi B.

19. Un derivat monohalogenat A, care conţine 55,04% clor în moleculă este transformat prin tratare cu fenolat de sodiu într-un eter alchilic B. Să se identifice substanţele A şi B.

20. Masa unei halogenuri anorganice ECl_5 scade prin încălzire cu 23,71%, transformîndu-se într-un compus halogenat inferior. Să se identifice cele două halogenuri.

1.3. STABILIREA ECHIVALENŢILOR-GRAM. CALCULE CU ECHIVALENŢI

Echivalentul-gram sau *valul* unei substanţe reprezintă cantitatea, în grame, din acea substanţă, care într-o reacţie chimică corespunde la (echivalează cu) 1 g hidrogen sau 8 g oxigen.

Un val de substanţă se poate combina deci cu 1 g hidrogen sau 8 g oxigen, sau poate înlocui aceste cantităţi din compuşii lor:

Exemple

1. $Ca + 1/2\ O_2 \longrightarrow CaO$

$40\ g\ Ca \ldots\ldots 16\ g\ O_2 \ldots\ldots 56\ g\ CaO$

$echiv.\ g\ Ca \ldots\ldots 8\ g\ O_2 \ldots\ldots echiv.\ g\ CaO$

$$echiv.\ g\ Ca = \frac{40 \cdot 8}{16} = 20\ g \qquad echiv.\ g\ CaO = \frac{56 \cdot 8}{16} = 28\ g$$

2. $S + H_2 \longrightarrow H_2S$

$32\ g\ S \ldots\ldots 2\ g\ H \ldots\ldots 34\ g\ H_2S$

$echiv.\ g\ S \ldots\ldots 1\ g\ H \ldots\ldots echiv.\ g\ H_2S$

$$echiv.\ g\ S = \frac{32 \cdot 1}{2} = 16\ g \qquad echiv.\ g\ H_2S = \frac{34 \cdot 1}{2} = 17\ g$$

3. $S + O_2 \longrightarrow SO_2$

$32\ g\ S \ldots\ldots 32\ g\ O_2 \ldots\ldots 64\ g\ SO_2$

$echiv.\ g\ S \ldots\ldots 8\ g\ O_2 \ldots\ldots echiv.\ g\ SO_2$

$$echiv.\ g\ S = \frac{32 \cdot 8}{32} = 8\ g \qquad echiv.\ g\ SO_2 = \frac{64 \cdot 8}{32} = 16\ g$$

4. $Na + H_2O \longrightarrow NaOH + 1/2\ H_2$

$23\ g\ Na \ldots\ldots 18\ g\ H_2O \ldots\ldots 40\ g\ NaOH \ldots\ldots 1\ g\ H$

$echiv.\ g\ Na = 23\ g \quad echiv.\ g\ H_2O = 18\ g \quad echiv.\ g\ NaOH = 40\ g$

Scanned with OKEN Scanner

5. $C + H_2O \longrightarrow CO + H_2$

$12\ g\ C \ldots\ldots\ 18\ g\ H_2O \ldots\ldots\ 28\ g\ CO \ldots\ldots\ 2\ g\ H_2$

$echiv.\ g\ C \ldots\ldots\ echiv.\ g\ H_2O \ldots\ldots\ echiv.\ g\ CO \ldots\ldots\ 1\ g\ H$

$$echiv.\ g\ C = \frac{12 \cdot 1}{2} = 6\ g \quad echiv.\ g\ H_2O = \frac{18 \cdot 1}{2} = 9\ g \quad echiv.\ g\ CO = \frac{28 \cdot 1}{2} = 14\ g$$

6. $Zn + H_2SO_4 \longrightarrow ZnSO_4 + H_2$

$65\ g\ Zn \ldots\ldots\ 98\ g\ H_2SO_4 \ldots\ldots\ 161\ g\ ZnSO_4 \ldots\ldots\ 2\ g\ H$

$echiv.\ g\ Zn \ldots\ldots\ echiv.\ g\ H_2SO_4 \ldots\ldots\ echiv.\ g\ ZnSO_4 \ldots\ldots\ 1\ g\ H$

$$echiv.g\ Zn = \frac{65 \cdot 1}{2} = 32{,}5\ g;\ echiv.g\ H_2SO_4 = \frac{98 \cdot 1}{2} = 49\ g;\ echiv.g;ZnSO_4 = \frac{161 \cdot 1}{2} = 80{,}5\ g$$

Din exemplele de mai sus se pot deduce relaţiile după care se calculează echivalenţii-gram pentru diferite substanţe:

a) pentru elemente chimice:

$$echiv.g\ element = \frac{\text{masa atomică}}{\text{valenţa elementului în combinaţia respectivă}} \qquad (1\text{-}1)$$

$$echiv.g\ Ca = \frac{40}{2} = 20\ g\ (Ex.\ 1);\quad echiv.g\ S = \frac{32}{2} = 16\ g\ (Ex.\ 2);$$

$$echiv.g\ S = \frac{32}{4} = 8\ g\ (Ex.\ 3);\quad echiv.g\ Na = \frac{23}{1} = 23\ g\ (Ex.\ 4);$$

$$echiv.g\ C = \frac{12}{2} = 6\ g\ (Ex.\ 5);\quad echiv.g\ Zn = \frac{65}{2} = 32{,}5\ g\ (Ex.\ 6).$$

Alte exemple

7. $echiv.g\ Al = \frac{27}{3} = 9\ g$ (în Al_2O_3, AlH_3, $AlCl_3$)

8. $echiv.g\ Sn = \frac{119}{2} = 59{,}5\ g$ (în SnO, $SnCl_2$)

9. $echiv.g\ Sn = \frac{119}{4} = 29{,}75\ g$ (în SnO_2, $SnCl_4$)

b) pentru oxizi:

$$echiv.\ g\ oxid = \frac{\text{masa moleculară}}{\text{nr. atomi element din oxid} \cdot \text{valenţa elementului}} \qquad (1\text{-}2)$$

$$echiv.g\ CaO = \frac{56}{1 \cdot 2} = 28\ g(Ex.\ 1.);\quad echiv.g\ SO_2 = \frac{64}{1.4} = 16\ g\ (Ex.\ 3);$$

$$echiv.\ g\ CO = \frac{28}{1 \cdot 2} = 14\ g\ (Ex.\ 5.).$$

10. $echiv.g\ Al_2O_3 = \frac{102}{2 \cdot 3} = 17\ g;$

11. $echiv.g\ P_2O_5 = \frac{142}{2 \cdot 5} = 14{,}2\ g.$

c) pentru hidroxizi:

$$echiv.g\ hidroxid = \frac{\text{masa moleculară}}{\text{nr. grupări hidroxi (sau valenţa metalului)}} \qquad (1\text{-}3)$$

Scanned with OKEN Scanner

echiv.g $NaOH = \frac{23}{1} = 23$ g (Ex. 4).

12. echiv. g $Ca(OH)_2 = \frac{74}{2} = 37$ g.

13. echiv.g $Al(OH)_3 = \frac{78}{3} = 26$ g.

d) pentru acizi:

$$\text{echiv.g acid} = \frac{\text{masa moleculară}}{\text{nr. de atomi de hidrogen ionizabili}} \qquad (1\text{-}4)$$

echiv.g $H_2S = \frac{34}{2} = 17$ g (Ex. 2); echiv.g $H_2SO_4 = \frac{98}{2} = 49$ g (Ex. 6).

14. $H_3PO_4 + NaOH \longrightarrow NaH_2PO_4 + H_2O$ echiv.g $H_3PO_4 = \frac{98}{1} = 98$ g.

15. $H_3PO_4 + 2NaOH \longrightarrow Na_2HPO_4 + 2H_2O$ echiv.g $H_3PO_4 = \frac{98}{2} = 49$ g.

16. $H_3PO_4 + 3NaOH \longrightarrow Na_3PO_4 + 3H_2O$ echiv. g $H_3PO_4 = \frac{98}{3} = 32{,}667$ g.

e) pentru săruri:

$$\text{echiv.g sare} = \frac{\text{masa moleculară}}{\text{nr. atomi de metal} \cdot \text{valența metalului}} \qquad (1\text{-}5)$$

echiv.g $ZnSO_4 = \frac{161}{1 \cdot 2} = 80{,}5$ g (Ex. 6).

17. echiv.g $Ca_3(PO_4)_2 = \frac{310}{3 \cdot 2} = 51{,}667$ g.

18. echiv.g $Al_2(SO_4)_3 = \frac{342}{2 \cdot 3} = 57$ g.

f) pentru oxidanți și reducători

$$\text{echiv.g oxidant sau reducător} = \frac{\text{masa moleculară (sau atomică)}}{\text{nr. de electroni acceptați (sau cedați) de elementul (din moleculă) sau atomul care și-a modificat valența}} \qquad (1\text{-}6)$$

echiv. g S $= \frac{32}{2} = 16$ g (Ex. 2); echiv.g S $= \frac{32}{4} = 8$ g (Ex. 3).

Notă: se remarcă faptul că echivalentul gram al aceleiași substanțe variază în funcție de reacția la care ea participă (Ex. 2, 3 precum și Ex. 14, 15, 16).

Echivalentul-gram al unui oxidant sau reducător mai poate fi definit ca reprezentînd cantitatea de substanță care într-o reacție pune în joc un electron gram (acesta fiind sarcina legată de un ion gram monovalent), astfel,

în Ex. 2: 2 electroni gram ..... 32 g S
1 electron gram ..... echiv.g S | echiv.g S $= \frac{32}{2} = 16$ g

în Ex. 3: 4 electroni gram ..... 32 g S | echiv.g S $= \frac{32}{4} = 8$ g
1 electron gram ..... echiv.g S |

19. $2\overset{7+}{K}\overset{7+}{Mn}O_4 + 3H_2SO_4 \longrightarrow K_2SO_4 + 2\overset{2+}{Mn}SO_4 + 3H_2O + 5[O]$

$$\text{echiv.g KMnO} = \frac{M_{KMnO_4}}{7-2} = \frac{158}{5} = 31{,}6 \text{ g}$$

20. $2\overset{7+}{K}\overset{7+}{Mn}O_4 + H_2O \longrightarrow 2KOH + 2\overset{4+}{Mn}O_2 + 3[O]$

$$\text{echiv. g } KMnO_4 = \frac{M_{KMnO_4}}{7-4} = \frac{158}{3} = 52{,}667 \text{ g}$$

21. $2\overset{7+}{K}\overset{7+}{Mn}O_4 + 2KOH \longrightarrow 2\overset{6+}{K_2}\overset{6+}{Mn}O_4 + H_2O + [O]$

$$\text{echiv. g } KMnO_4 = \frac{M_{KMnO_4}}{7-6} = \frac{158}{1} = 158 \text{ g}$$

22. $\overset{2-}{H_2}S + \overset{1+}{Na}\overset{1+}{Cl}O \longrightarrow \overset{\circ}{S} + \overset{1-}{Na}Cl + H_2O$

$$\text{echiv. g } H_2S = \frac{M_{H_2S}}{2} = \frac{34}{2} = 17 \text{ g}; \quad \text{echiv. g NaClO} = \frac{M_{NaClO}}{2} = \frac{74{,}5}{2} = 37{,}25 \text{ g}$$

23. $\overset{2-}{H_2}S + \frac{3}{2}\overset{\circ}{O_2} \longrightarrow \overset{4+}{S}O_2 + \overset{2-}{H_2}O$

$$\text{echiv. g } H_2S = \frac{M_{H_2S}}{6} = \frac{34}{6} = 5{,}667 \text{ g}; \quad \text{echiv.g [O]} = \frac{M_O}{2} = \frac{16}{2} = 8 \text{ g}$$

24. $2\overset{2-}{H_2}S + \overset{4+}{S}O_2 \longrightarrow 3\overset{\circ}{S} + 2H_2O$

$$\text{echiv. g } H_2S = \frac{M_{H_2S}}{2} = \frac{34}{2} = 17 \text{ g}; \quad \text{echiv.g } SO_2 = \frac{M_{SO_2}}{4} = \frac{64}{4} = 16 \text{ g}$$

Pe baza celor prezentate anterior se pot face următoarele două observații importante pentru calculele stoechiometrice cu echivalenți:

1) totdeauna substanțele reacționează între ele într-un raport de echivalenți egal cu unu.

25. Se tratează cu acid sulfuric 19,5 g fluorită cu un conținut de 80% CaF_2. Să se calculeze numărul de echiv.g de reactanți și produși de reacție cum și numărul de grame corespunzătoare fiecăruia dintre aceștia.

Rezolvare

$$CaF_2 + H_2SO_4 \longrightarrow CaSO_4 + 2HF$$

$$m_{CaF_2} = 19{,}5 \cdot \frac{80}{100} = 15{,}6 \text{ g}; \quad \text{echiv. g } CaF_2 = \frac{78}{2} = 39 \text{ g};$$

$$\text{nr. echiv.g } CaF_2 = \frac{15{,}6}{39} = 0{,}4.$$

Scanned with OKEN Scanner

Sînt necesari deci 0,4 echiv. g H_2SO_4 și rezultă 0,4 echiv. g $CaSO_4$ și 0,4 echiv. g HF.

$$\text{echiv. g } H_2SO_4 = \frac{98}{2} = 49 \text{ g}; \quad m_{H_2SO_4} = 0{,}4 \cdot 49 = 19{,}6 \text{ g}$$

$$\text{echiv. g } CaSO_4 = \frac{136}{2} = 68 \text{ g}; \quad m_{CaSO_4} = 0{,}4 \cdot 68 = 27{,}2 \text{ g}$$

$$\text{echiv. g HF} = \frac{20}{1} = 20 \text{ g}; \quad m_{HF} = 0{,}4 \cdot 20 = 8 \text{ g}$$

2) raportul maselor în care substanțele reacționează este egal cu raportul echivalenților lor; de exemplu, în cazul a două substanțe A și B se poate scrie relația:

$$\frac{m_A}{m_B} = \frac{\text{echiv.g}_A}{\text{echiv.g}_B} \tag{1-7}$$

26. Pentru formarea a 41,4 g de apă s-au combinat 4,6 g H_2 cu 36,8 g O_2, conform reacției

$$H_2 + 1/2\ O_2 \longrightarrow H_2O$$

Deci: $\frac{4{,}6}{36{,}8} = \frac{1}{8}$ (1 g=1 echiv. g H și 8 g=1 echiv. gO)

Probleme propuse

1. Să se calculeze echivalentul gram al următoarelor substanțe: $AuCl_3$, $Co(CN)_2 \cdot 2H_2O$, $Mg(ClO_4)_2$, $BaCrO_4$, $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$, $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$.

2. Să se stabilească echivalentul gram al fiecăruia din acizii care intră în următoarele reacții:

a) $H_2SO_4 + Na_2SO_4 \longrightarrow 2NaHSO_4$

b) $HOOC{-}(CH_2)_4{-}COOH + Ca(OH)_2 \longrightarrow [OOC{-}(CH_2)_4{-}COO]Ca + 2H_2O$

c) $4HNO_3 + 3As_2O_3 + 7H_2O \longrightarrow 4NO + 6H_3AsO_4$

3. Să se determine ce fracțiune de mol reprezintă un echivalent gram din sărurile care intră în următoarele reacții:

a) $SnCl_2 + Hg_2Cl_2 \longrightarrow SnCl_4 + 2Hg$

b) $K_2Cr_2O_7 + 6KI + 14HCl \longrightarrow 2CrCl_3 + 3I_2 + 8KCl + 7H_2O$

c) $2FeCl_2 + H_2O_2 + 4NaOH \longrightarrow 2Fe(OH)_3 + 4NaCl$

4. Pentru reducerea a 1,92 g oxid de metal trivalent s-au consumat 0,648 g aluminiu. Să se determine echivalentul metalului și să se identifice oxidul respectiv.

5. O cantitate de 25,52 g Fe_3O_4 consumă 400 ml soluție de acid bibazic cu concentrația 107,8 g/l. Să se determine echivalentul acidului și să se identifice acesta.

6. O sare Me_2A_3, în care A este un anion monoatomic, conține 55,14% metal, iar oxidul aceluiași metal conține 28,92% oxigen. Să se determine echivalentul elementelor Me și A și să se identifice sarea respectivă.

7. O cantitate de 67,5 g nemetal A se oxidează cu acid azotic în soluție apoasă transformîndu-se în acidul H_3AO_4, avînd loc degajarea a 45 g NO. Să se determine echivalentul nemetalului A și să se identifice acidul format.

8. O cantitate de 120 g metal Me reacționează cu acid sulfuric producînd 6 g H_2. Să se determine echivalentul metalului și să se identifice metalul respectiv, cunoscînd că doi atomi gram de metal consumă 4 moli de HCl.

Scanned with OKEN Scanner

9. Prin arderea a 15,6 g de nemetal *A* în oxigen rezultă 57,2 g oxid. Să se determine echivalentul nemetalului *A* și să se identifice oxidul format.

10. O halogenură cuproasă conține 33,5% cupru. Să se stabilească echivalentul gram al halogenului și formula combinației respective.

11. Prin tratarea a 4,08 g clorură metalică cu acid sulfuric se formează 4,83 g sulfat. Să se determine echivalentul gram al metalului și să se identifice metalul respectiv.

12. Prin tratarea a 6,72 g metal cu clor se formează 19,5 g clorură. Să se determine echivalentul gram al metalului și să se identifice metalul respectiv.

13. Aceeași cantitate de metal este legată de 4,26 g clor și 7,44 g rest al unui acid anorganic. Să se determine echivalentul gram al acidului și să se identifice acidul respectiv.

14. Prin descompunerea termică a 15,12 g carbonat metalic au rezultat 7,2 g oxid metalic. Să se determine echivalentul metalului și să se identifice cele două combinații.

15. Într-o soluție apoasă care conține 3,66 g clorură metalică, cu 61,2% metal în moleculă, se introduce o plăcuță de zinc de 50 g. După consumarea a jumătate din cantitatea de metal din clorură, masa plăcuței crește cu 0,94%. Să se determine echivalentul metalului, să se identifice clorura metalică și să se stabilească compoziția plăcuței după depunerea întregii cantități de metal din clorură.

16. Să se determine echivalentul nemetalului și să se identifice acesta, dacă clorul rezultat în urma reacției a 7,83 g MnO_2 cu soluție de acid clorhidric concentrat formează cu nemetalul 8,25 g clorură.

17. Două plăcuțe identice, cu aceeași masă și din același metal, se introduc una în soluție de sulfat de cupru iar cealaltă în soluție de sulfat de mercur. După un timp masa plăcuței introdusă în soluția de sulfat de cupru a scăzut cu 2,2% iar cea a plăcuței introdusă în soluția de sulfat de mercur a crescut cu 3,28%. Considerînd egale vitezele reacțiilor de deplasare din cele două soluții și știind că atomii de metal care părăsesc plăcuțele trec în soluție ca ioni bivalenți, să se identifice metalul și să se stabilească echivalentul gram al acestuia.

18. O cantitate de 273 g oxid metalic conține 15 echivalenți gram de oxigen. Știind că molecula oxidului este formată din șapte atomi, să se determine echivalentul metalului și să se identifice oxidul respectiv.

19. Un hidroxid $Me(OH)_x$ reacționează cu 500 ml soluție HCl care conține 0,142 g/ml formînd 136 g sare $MeCl_x$. Să se identifice metalul și să se stabilească echivalentul acestuia.

20. Un nemetal *A* reacționează cu un metal Me producînd o substanță *B* care tratată cu apă se transformă în 37 g hidroxid *C* iar acesta consumă pentru neutralizare 49 g H_2SO_4 formînd o sare *D*. Să se identifice substanțele Me, *A*, *B*, *C*, *D*, să se stabilească echivalenții lor și să se calculeze cantitatea de substanță *B* intrată în reacție.

1.4. APLICAȚII DE CALCUL CU SUBSTANȚE ÎN STARE GAZOASĂ

Pentru rezolvarea problemelor referitoare la reacții în care intervin substanțe în stare gazoasă (inclusiv vaporii) se utilizează în mod curent legile gazelor ideale, erorile determinate de abaterea gazelor reale de la starea ideală fiind neglijabile în calculele tehnologice.

Scanned with OKEN Scanner

În cele ce urmează se trec în revistă în mod succint legile gazelor ideale și relațiile care le caracterizează, în forma în care acestea sînt utilizate practic în calculele tehnologiei chimice.

Legea lui Avogadro. Volume egale, din gaze ideale diferite, la aceeași temperatură și presiune conțin același număr de molecule.

S-a stabilit că în condiții normale un mol din orice gaz ocupă aproximativ același volum și anume 22,4 l (numit volum molar, V_m) și conține același număr de molecule, $6{,}023 \cdot 10^{23}$ molecule (numărul lui Avogadro, N). Rezultă de aici ecuațiile după care se pot calcula densitatea absolută în condiții normale ρ^0 și masa moleculară absolută $\mathscr{M}$ a unui gaz dacă se cunoaște masa moleculară M a acestuia:

$$\rho_0 = \frac{M}{V_m} \quad [g/l] \tag{1-8}$$

$$\mathscr{M} = \frac{M}{N} \quad [g] \tag{1-9}$$

Legea Boyle-Mariotte. La temperatură constantă, volumul V al unei cantități de gaz ideal este invers proporțional cu presiunea p:

$$pV = \text{constant} \tag{1-10}$$

Pentru diferite stări ale aceleiași cantități de gaz, la temperatură constantă relația se poate scrie:

$$p_0V_0 = p_1V_1 = p_2V_2 = \ldots p_nV_n = \text{constant} \tag{1-11}$$

Legea Gay-Lussac. La presiune constantă, pentru o variație a temperaturii cu un grad, volumul unei anumite cantități de gaz ideal variază în același sens cu 1/273 din volumul V_0 al aceleiași cantități de gaz la 0°C.

Dacă o cantitate de gaz se încălzește la presiune constantă de la 0° la t°C, atunci volumul său la această temperatură se determină cu ajutorul ecuației:

$$V = V_0 + V_0 \frac{t}{273}. \tag{1-12}$$

de unde $V = \frac{V_0}{273}(273 + t) = \frac{V_0}{273} T$ sau $\frac{V}{T} = \frac{V_0}{T_0}$. Deoarece $\frac{V_0}{T_0}$ este constant pentru o anumită cantitate de gaz, se poate scrie:

$$\frac{V}{T} = \text{constant sau } \frac{V}{T} = \frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} = \ldots = \frac{V_0}{T_0} = \text{constant} \tag{1—13}$$

ceea ce înseamnă că la presiune constantă, volumul unei mase de gaz variază direct proporțional cu temperatura absolută.

Legea lui Charles. La volum constant, pentru o variație a temperaturii cu un grad, presiunea unei anumite cantități de gaz ideal variază în același sens, cu 1/273 din presiunea p_0 a aceleiași cantități de gaz la 0°C.

Pentru o cantitate de gaz încălzită la volum constant de la 0° la t°C, presiunea la această temperatură se determină cu ajutorul ecuației:

$$p = p_0 + p_0 \frac{t}{273}, \tag{1-14}$$

Scanned with OKEN Scanner

de unde $p=\frac{p_0}{273}(273+t)=\frac{p_0}{273}T$ sau $\frac{p}{T}=\frac{p_0}{T_0}$, în care $\frac{p_0}{T_0}$ este constant pentru o anumită cantitate de gaz. Deci.

$$\frac{p}{T}=\text{constant sau } \frac{p}{T}=\frac{p_1}{T_1}=\frac{p_2}{T_2}=\cdots=\frac{p_0}{T_0}=\text{constant} \qquad (1\text{-}15)$$

La volum constant, presiunea unei mase de gaz variază direct proporțional cu temperatura absolută.

Ecuația de stare a gazelor ideale. Ecuația Mendeleev-Clapeyron. Generalizarea matematică a legilor Boyle-Mariotte, Gay-Lussac și Charles conduce la ecuația de stare a gazelor ideale, care stabilește relația dintre volumul, presiunea și temperatura unei mase de gaz atunci cînd toți acești trei parametri sînt variabili:

$pV=p_0V_0+p_0V_0\frac{t}{273}$; $pV=\frac{p_0V_0}{273}(273+t)=\frac{p_0V_0}{273}\cdot T$ sau $\frac{pV}{T}=\frac{p_0V_0}{T_0}$, în care $\frac{p_0V_0}{T_0}$ este constant pentru o anumită cantitate de gaz. Deci,

$$\frac{pV}{T}=\text{constant sau } \frac{pV}{T}=\frac{p_1V_1}{T_1}=\frac{p_2V_2}{T_2}=\cdots=\frac{p_0V_0}{T_0}=\text{constant} \qquad (1\text{-}16)$$

Pentru un mol din orice gaz ideal luat în condiții normale, constanta este aceeași, se numește *constantă universală a gazelor*, se notează cu R și are valorile:

$$\frac{p_0V_m}{T_0}=R=\frac{1\text{ at}\cdot 22{,}4\text{ l/mol}}{273^\circ\text{K}}=0{,}082\frac{\text{l}\cdot\text{at}}{^\circ\text{K}\cdot\text{mol}}$$

$$\frac{p_0V_m}{T_0}=R=\frac{760\text{ mm Hg}\cdot 22\,400\text{ ml/mol}}{273^\circ\text{K}}=62\,400\frac{\text{ml}\cdot\text{mmHg}}{^\circ\text{K}\cdot\text{mol}}$$

$$\frac{p_0V_m}{T_0}=\frac{101\,325\text{ Newton/m}^2\cdot 22{,}4\cdot 10^{-3}\text{m}^3\text{/mol}}{273^\circ\text{K}}=8{,}314\frac{J}{^\circ\text{K}\cdot\text{mol}}$$

$$R=\frac{8{,}314\text{ J/}^\circ\text{K}\cdot\text{mol}}{4{,}186\text{ J/cal}}=1{,}986\frac{\text{cal}}{^\circ\text{K}\cdot\text{mol}}\approx 2\frac{\text{cal}}{^\circ\text{K}\cdot\text{mol}}$$

Raportată la un mol de gaz ideal, ecuația 1-16 ia forma:

$$pV=RT, \qquad (1\text{-}17):$$

care constituie *ecuația Mendeleev-Clapeyron*, iar pentru n moli de gaz ideal

$$pV=nRT \qquad (1\text{-}18)$$

sau, avînd în vedere că $n=\frac{m}{M}$,

$$pV=\frac{m}{M}RT. \qquad (1\text{-}19)$$

Scanned with OKEN Scanner

Ecuaţia (1-19) serveşte la determinarea masei moleculare M a unui gaz ideal:

$$M = \frac{mRT}{pV}, \tag{1-20}$$

$$\text{respectiv } M = \frac{RT}{p}\rho \tag{1-21}$$

deoarece $\frac{m}{V} = \rho$, sau a densităţii ρ a unui gaz ideal la o anumită temperatură şi presiune:

$$\rho = \frac{pM}{RT} \tag{1-22}$$

Dacă se cunoaşte densitatea absolută a unui gaz ideal în condiţii normale (ρ°), pentru calculul masei moleculare a acestuia se foloseşte ecuaţia:

$$M = 22{,}4\rho^\circ \tag{1-23}$$

Legea lui Dalton (Amestecuri gazoase). La volum constant, presiunea totală p a unui amestec gazos, în care componentele nu reacţionează chimic între ele, este egală cu suma presiunilor parţiale ale gazelor componente:

$$p = p_1 + p_2 + p_3 + \ldots + p_n \quad \text{sau} \quad p = \sum_{i=1}^{i=n} p_i. \tag{1-24}$$

Presiunea parţială p_i a uneia din componentele amestecului gazos reprezintă presiunea pe care aceasta ar exercita-o dacă ar ocupa singură întregul volum al amestecului, la temperatura amestecului.

Presiunea parţială p_i a unei componente din amestecul gazos este dată de produsul dintre presiunea totală p şi fracţia morală x_i:

$$p_i = p \cdot x_i \tag{1-25}$$

Fracţia molară x_i este raportul dintre numărul de moli al componentei i (n_i) şi numărul total de moli aflaţi în amestecul (Σn_i).

Volumul parţial V_i al unui gaz aflat într-un amestec se defineşte ca fiind volumul pe care acesta l-ar ocupa dacă s-ar afla singur, la presiunea şi temperatura amestecului. (Rezultă deci că $V_i = V \cdot x_i$). Ca şi în cazul presiunilor parţiale, pentru volumele parţiale se poate demonstra relaţia:

$$V = V_1 + V_2 + V_3 + \ldots V_n \quad \text{sau} \quad V = \Sigma V_i. \tag{1-26}$$

În cazul amestecurilor de gaze (şi numai în acest caz) fracţiile molare sînt egale cu fracţiile de volum.

O relaţie frecvent aplicată în practica de calcul a unor constante fizice, k (masă moleculară, densitate, căldură specifică molară etc.) a unui amestec gazos, pentru care se cunosc fracţiile molare x_i şi constantele parţiale k_i ale componentelor amestecului, este următoarea:

$$k = \sum_{i=1}^{i=n} k_i \cdot x_i \tag{1-27}$$

Scanned with OKEN Scanner

Se prezintă în continuare exemple dintre cele mai des întîlnite în calculele cu substanţe în stare gazoasă.

Exemple

1. Un volum de 600 ml gaz care se află la presiunea de 3 at se destinde cu 50%. La ce presiune ajunge gazul dacă temperatura se menţine constantă?

Rezolvare

Se aplică relaţia (1-11):

$$p_1V_1=p_2V_2;\ 3\cdot 600=p_2\left(600+600\cdot\frac{50}{100}\right);\quad p_2=2\text{ at}$$

2. Dintr-un cilindru de oţel de 10 l în care se află un gaz la presiunea de 6 at se scoate o cantitate de gaz astfel că presiunea în cilindru ajunge la 3,2 at. Să se calculeze numărul de moli de gaz care au fost scoşi din cilindru, dacă în ambele cazuri temperatura acestuia a fost de 0°C.

Rezolvare

Se aplică relaţia (1-11) de două ori:

$p_0V_0=pV;\ 1\cdot V_0=6\cdot 10;\ V_0=60$ l gaz (c.n.) aflat iniţial în cilindru,

$p_0V_0'=p'V;\ 1\cdot V_0'=3{,}2\cdot 10;\ V_0'=32$ l gaz (c.n.) rămas în cilindru,

$60-32=28$ l gaz scoşi din cilindru $n_{gaz}=\dfrac{28}{22{,}4}=1{,}2$ moli gaz.

3. Un volum de 5 l gaz se află la presiunea de 2 at şi t°C, iar prin ridicarea temperaturii cu 5°C volumul ajunge la 5,059 l, presiunea menţinîndu-se constantă. Care a fost temperatura t a gazului?

Rezolvare

Se aplică relaţia (1-13):

$$\frac{V_1}{T_1}=\frac{V_2}{T_2};\quad\frac{5}{273+t}=\frac{5{,}059}{273+t+5};\quad t=150{,}7°\text{C}.$$

4. Un gaz ocupă la 25°C volumul de 728 ml. Care va fi creşterea de volum a gazului la 50°C, în ambele cazuri presiunea fiind aceeaşi?

Rezolvare

Se aplică relaţia (1-13):

$$\frac{V_1}{T_1}=\frac{V_2}{T_2};\quad\frac{728}{298}=\frac{V_2}{323};\quad V_2=789\text{ ml};\ \Delta V=789-728=61\text{ ml}.$$

5. Presiunea unui gaz aflat într-un recipient de oţel la 20°C este de 837 mm Hg. Cu cîte grade trebuie răcit gazul pentru a putea desface capacul recipientului la presiunea atmosferică de 760 mm Hg?

Rezolvare

Se aplică relaţia (1-15):

$$\frac{p_1}{T_1}=\frac{p_2}{T_2};\quad\frac{837}{273+20}=\frac{760}{273+t};\quad t°\approx -7°\text{C};\ \Delta t°=20-(-7)=27°.$$

Scanned with OKEN Scanner

6. Care va fi creşterea procentuală a presiunii unui gaz care se află într-un cilindru oţel, prin ridicarea temperaturii lui cu 10°C? (Aplicaţie numerică: $p=10$ at, $T=293$°K).

Rezolvare

Se aplică relaţia (1-15):

$$\frac{p}{T}=\frac{p+\Delta p_{cr}}{T+10};\quad \Delta p_{cr}=\frac{10p}{T}\text{ at}$$

$$p\text{ at}\ldots\ldots\frac{10p}{T}\text{ at}$$

$$100\text{ at}\ldots\ldots x\%$$

$$x\%=\frac{1\,000}{T}$$

Dacă $p=10$ at şi $T=293$°K, atunci $x\%=\frac{1\,000}{293}\approx 3{,}41\,\%$ sau: $\frac{10}{293}=\frac{p_1}{303}$ $p_1=10{,}341$ at; $\Delta p_{cr}=p_1-p=10{,}341-10=0{,}341$ at

$$10\text{ at}\ldots\ldots\Delta p_{cr}=0{,}341\text{ at}$$

$$100\text{ at}\ldots\ldots x\%$$

$$x\%=3{,}41\,\%$$

7. O butelie de oţel cu capacitatea de 15 l conţine un gaz la presiunea de 988 mm Hg şi temperatura de 18°C. Să se calculeze volumul gazului destins la presiunea atmosferică şi temperatura de 25°C.

Rezolvare

Se aplică relaţia (1-16):

$$\frac{p_1V_1}{T_1}=\frac{p_2V_2}{T_2};\quad V_2=\frac{p_1V_1T_2}{p_2T_1}=\frac{988\cdot 15\cdot 298}{760\cdot 291}=19{,}969\text{ l.}$$

8. Să se calculeze cantitatea de oxigen care se poate depozita într-un rezervor de oţel de 1 m^3, la presiunea de 150 at şi temperatura de 27°C.

Rezolvare

Se aplică relaţia (1-19):

$$pV=\frac{m}{M}RT;\quad m=\frac{pVM}{RT}=\frac{150\cdot 1\,000\cdot 32}{0{,}082\cdot 300}=195\,122\text{ g }O_2.$$

9. Să se calculeze densitatea azotului la temperatura de 18°C şi presiunea de 1,01 at, precum şi în condiţii normale.

Folosind ecuaţia de stare a gazelor ideale, să se stabilească funcţia $\rho=f(\rho_0, T, p)$ şi să se verifice în cazul dat.

Rezolvare

Aplicînd relaţia (1-22), densitatea azotului la 18°C şi 1,01 at va fi:

$$\rho=\frac{pM}{RT}=\frac{1{,}01\cdot 28}{0{,}082\cdot 291}=1{,}18\text{ g/l}$$

6. Care va fi creșterea procentuală a presiunii unui gaz care se află într-un cilindru de oțel, prin ridicarea temperaturii lui cu 10°C? (Aplicație numerică: $p=10$ at, $T=293°K$).

Rezolvare

Se aplică relația (1-15):

$$\frac{p}{T}=\frac{p+\Delta p_{cr}}{T+10};\quad \Delta p_{cr}=\frac{10p}{T}\text{ at}$$

$$p\text{ at}\ldots\ldots\frac{10p}{T}\text{ at}$$

$$100\text{ at}\ldots\ldots x\%$$

$$x\%=\frac{1\,000}{T}$$

Dacă $p=10$ at și $T=293°K$, atunci $x\%=\frac{1\,000}{293}\approx 3{,}41\,\%$ sau: $\frac{10}{293}=\frac{p_1}{303}$ $p_1=10{,}341$ at; $\Delta p_{cr}=p_1-p=10{,}341-10=0{,}341$ at

$$10\text{ at}\ldots\ldots\Delta p_{cr}=0{,}341\text{ at}$$

$$100\text{ at}\ldots\ldots x\%$$

$$x\%=3{,}41\,\%$$

7. O butelie de oțel cu capacitatea de 15 l conține un gaz la presiunea de 988 mm Hg și temperatura de 18°C. Să se calculeze volumul gazului destins la presiunea atmosferică și temperatura de 25°C.

Rezolvare

Se aplică relația (1-16):

$$\frac{p_1V_1}{T_1}=\frac{p_2V_2}{T_2};\quad V_2=\frac{p_1V_1T_2}{p_2T_1}=\frac{988\cdot 15\cdot 298}{760\cdot 291}=19{,}969\text{ l}.$$

8. Să se calculeze cantitatea de oxigen care se poate depozita într-un rezervor de oțel de 1 m^3, la presiunea de 150 at și temperatura de 27°C.

Rezolvare

Se aplică relația (1-19):

$$pV=\frac{m}{M}RT;\quad m=\frac{pVM}{RT}=\frac{150\cdot 1\,000\cdot 32}{0{,}082\cdot 300}=195\,122\text{ g }O_2.$$

9. Să se calculeze densitatea azotului la temperatura de 18°C și presiunea de 1,01 at, precum și în condiții normale.

Folosind ecuația de stare a gazelor ideale, să se stabilească funcția $\rho=f(\rho_0, T, p)$ și să se verifice în cazul dat.

Rezolvare

Aplicînd relația (1-22), densitatea azotului la 18°C și 1,01 at va fi:

$$\rho=\frac{pM}{RT}=\frac{1{,}01\cdot 28}{0{,}082\cdot 291}=1{,}18\text{ g/l}$$

Scanned with OKEN Scanner

Aplicînd relaţia (1-23), densitatea azotului la 0°C şi 1 at va fi:

$$\rho^\circ = \frac{M}{22,4} = \frac{28}{22,4} = 1,25 \text{ g/l.}$$

Dacă în ecuaţia de stare a gazelor ideale

$$\frac{p_0 V_0}{T_0} = \frac{pV}{T}$$

se introduce în ambii membri la numitor masa moleculară a unui gaz, se poate scrie:

$$\frac{p_0 V_0}{T_0 M} = \frac{pV}{TM}$$

şi cum $\rho^\circ = \frac{M}{V_0}$, $\rho = \frac{M}{V}$, $p_0 = 1$ at iar $T_0 = 273°K$, rezultă:

$$\frac{1}{273\,\rho_0} = \frac{p}{T\rho}, \text{ de unde: } \rho = \rho^\circ \frac{273\,p}{T}, \qquad (1\text{-}28)$$

Verificarea în cazul problemei date:

$$\rho = 1,25 \cdot \frac{273 \cdot 1,01}{291} = 1,18 \text{ g/l.}$$

Relaţia (1-28) este utilizată curent în calculele tehnologice pentru calcularea densităţii unui gaz, pe baza parametrilor (p, V, T) caracteristici cu care acesta intervine în proces.

10. Cîţi moli şi cîte molecule de hidrogen se găsesc într-un litru de hidrogen gazos în condiţii normale? Dar într-un litru de hidrogen gazos la 668,8 mm Hg şi —15°C? Dar într-un litru de hidrogen lichid ($\rho = 0,07$ g/ml)? De cîte ori creşte volumul unui litru de hidrogen lichid prin aducere în stare gazoasă la condiţii normale?

Rezolvare

$$\begin{array}{l} 22,4 \text{ l } H_2 \text{ (c.n.)} \ldots\ldots 1 \text{ mol} \\ 1 \text{ l } H_2 \text{ (c.n.)} \ldots\ldots x \end{array}$$

$$x = \frac{1}{22,4} \approx 44,643 \cdot 10^{-3} \text{ moli } H_2$$

$$\begin{array}{l} 22,4 \text{ l } H_2 \text{ (c.n.)} \ldots\ldots 6,023 \cdot 10^{23} \text{ molecule } H_2 \\ 1 \text{ l } H_2 \text{ (c.n.)} \ldots\ldots y \end{array}$$

$$y \approx 26,888 \cdot 10^{21} \text{ molecule } H_2$$

$$\frac{p_0 V_0}{T_0} = \frac{pV}{T}; \quad V_0 = \frac{pVT_0}{p_0 T} = \frac{668,8 \cdot 1 \cdot 273}{760 \cdot 258} = 0,931 \text{ l } H_2 \text{ (c.n.)}$$

$$\frac{0,931}{22,4} \approx 41,570 \cdot 10^{-3} \text{ moli } H_2; \quad \frac{6,023 \cdot 10^{23} \cdot 0,931}{22,4} \approx 25,037 \cdot 10^{21} \text{ molecule } H_2$$

$$m_{H_2} = 1\,000 \text{ ml} \cdot 0,07 \text{ g/ml} = 70 \text{ g } H_2 \text{ lichid} \ldots 70 \text{ g } H_2 \text{ gazos}$$

$$n_{H_2} = \frac{70}{2} = 35 \text{ moli } H_2$$

Scanned with OKEN Scanner

În condiții normale:

$$35 \cdot 6{,}023 \cdot 10^{23} = 210{,}805 \cdot 10^{23} \text{ molecule } H_2$$

$35 \cdot 22{,}4 = 784$ l H_2 . . . volumul a crescut de la 1 l (H_2 lichid) la 784 l (H_2 gazos), deci de 784 de ori.

11. Cîte grame cîntărește o moleculă de bioxid de carbon? Dar un atom de carbon? Dar o macromoleculă de polietilenă cu masa moleculară medie 50 000?

Rezolvare

$$44 \text{ g } CO_2 \ldots\ldots 6{,}023 \cdot 10^{23} \text{ molecule } CO_2$$

$$x \ldots\ldots 1 \text{ moleculă } CO_2$$

$$x = \frac{44}{6{,}023 \cdot 10^{23}} = 7{,}305 \cdot 10^{-23} \text{ g}$$

Analog: $m_C = \frac{12}{6{,}023 \cdot 10^{23}} = 1{,}992 \cdot 10^{-23}$ g

$$m_{polietilena} = \frac{50\,000}{6{,}023 \cdot 10^{23}} = 8{,}302 \cdot 10^{-20} \text{ g.}$$

12. Să se exprime compoziția în procente de masă a amestecului gazos cu următoarea compoziție procentuală volumetrică:

$$88\%\ CO_2,\ 11{,}2\%\ CO \text{ și } 0{,}8\%\ CH_4.$$

Rezolvare

Fie 100 *Vm* amestec gazos care vor conține deci 88 *Vm* CO_2, 11,2 *Vm* CO și 0,8 *Vm* CH_4. Se calculează masele respectivelor volume de gaze, se însumează și apoi se raportează la 100 g amestec:

$$m_{CO_2} = 88 \cdot 44 = 3\,872 \text{ g};\quad m_{CO} = 11{,}2 \cdot 28 = 313{,}6 \text{ g};\quad m_{CH_4} = 0{,}8 \cdot 16 = 12{,}8 \text{ g}$$

$$m_{total} = 3\,872 + 313{,}6 + 12{,}8 = 4\,198{,}4 \text{ g}$$

$$\%CO_2 = \frac{3\,872}{4\,198{,}4} \cdot 100 = 92{,}225;\quad \%CO = \frac{313{,}6}{4\,198{,}4} \cdot 100 = 7{,}470;$$

$$\%CH_4 = \frac{12{,}8}{4\,198{,}4} \cdot 100 = 0{,}305.$$

13. Să se calculeze masa moleculară medie a aerului, considerîndu-l format numai din oxigen și azot și avînd compoziția volumetrică 20% O_2 și 80% N_2.

Rezolvare

Fie 100 *Vm* aer, care conține deci 20 *Vm* O_2 și 80 *Vm* N_2. Se calculează masele oxigenului și azotului, se însumează și se împarte la o sută. (Suma maselor oxigenului și azotului reprezentînd masa a 100 *Vm* aer, iar masa moleculară fiind masa a 1 *Vm* de gaz, sau amestec de gaze, în c.n.).

$$M_{aer} = \frac{20 \cdot 32 + 80 \cdot 28}{100} = 28{,}8;\quad M_{aer} \approx 29.$$

Această metodă, utilizată la calculul masei moleculare medii a oricărui amestec gazos pe baza compoziției sale procentuale volumetrice, este de fapt o aplicație a relației generale (1-27).

Scanned with OKEN Scanner

14. Folosind legea lui Avogadro, să se stabilească relaţia după care se calculează densitatea (relativă) a unui gaz faţă de alt gaz şi să se dea exemple.

Rezolvare

Se ştie că densitatea ($d_{1\to 2}$) unui gaz 1 faţă de alt gaz 2 este egală cu raportul densităţilor lor absolute:

$$d_{1\to 2}=\frac{\rho_1}{\rho_2}.$$

În condiţii normale, folosind relaţia (1-23):

$$d^{\circ}_{1\to 2}=\frac{\rho^{\circ}_1}{\rho^{\circ}_2}=\frac{\frac{M_1}{22{,}4}\ \mathrm{g/l}}{\frac{M_2}{22{,}4}\ \mathrm{g/l}}=\frac{M_1}{M_2}$$

şi în oricare alte condiţii (identice însă pentru amîndouă gazele), folosind relaţia (1-22):

$$d_{1\to 2}=\frac{\rho_1}{\rho_2}=\frac{\frac{pM_1}{RT}\ \mathrm{g/l}}{\frac{pM_2}{RT}\ \mathrm{g/l}}=\frac{M_1}{M_2}. \qquad (1\text{-}29)$$

Deci, densitatea unui gaz faţă de alt gaz este egal cu raportul maselor moleculare ale celor două gaze. Exemple:

$$d_{O_2\to N_2}=\frac{32}{28}=1{,}143;\quad d_{NH_3\to N_2}=\frac{17}{28}=0{,}607;\quad d_{N_2\to aer}=\frac{28}{29}=0{,}965$$

Densitatea relativă arată totodată de cîte ori un gaz este mai greu (sau mai uşor) decît alt gaz. Exemple:

$d_{N_2\to H_2}=\frac{28}{2}=14$ Azotul este de 14 ori mai greu decît hidrogenul.

$d_{Cl_2\to aer}=\frac{71}{29}=2{,}448$ Clorul este de 2,448 ori mai greu decît aerul.

15. Cunoscînd densitatea unui gaz $\rho_0=2{,}857$ g/l, să se calculeze densitatea acestuia faţă de aer şi să se identifice gazul ştiind că este un bioxid.

Rezolvare

Se aplică relaţia (1-23):

$$M_{gaz}=22{,}4\cdot 2{,}857=64$$

şi apoi relaţia (1-29):

$$d=\frac{64}{29}=2{,}207.$$

Oxidul fiind de forma EO_2, masa oxigenului este $m=2\cdot 16=32$ g, iar masa elementului este $m=64-32=32$ g (masă atomică); deci elementul E este sulf (S) iar gazul dat în problemă este SO_2.

17. Prin arderea unui mol de substanţă organică care nu conţine oxigen în moleculă s-au format 6 *Vm* bioxid de carbon, 3,5 *Vm* vapori de apă şi 0,5 *Vm* azot. Să se stabilească formula moleculară a substanţei organice.

Scanned with OKEN Scanner

Rezolvare

$$\left.\begin{array}{l} 6\ Vm\ CO_2 \ldots 6\ \text{at. g C} \\ 3{,}5\ Vm\ H_2O \ldots 7\ \text{at. g H} \\ 0{,}5\ Vm\ N_2 \quad \ldots 1\ \text{at. g N} \end{array}\right| \Rightarrow C_6H_7N$$

18. Densitatea unui amestec de azot și bioxid de carbon este $\rho^0 = 1{,}5$ g/l. Să se stabilească compoziția procentuală volumetrică a amestecului.

Rezolvare

$$x = l\ N_2 \qquad \left\{\begin{array}{l} x + y = 100 \\ 1{,}5 = \dfrac{\dfrac{28x + 44y}{100}}{22{,}4} \end{array}\right. \qquad \begin{array}{l} x = 65\%\ N_2 \\ \\ y = 35\%\ CO_2 \end{array}$$

$$y = l\ CO_2$$

19. O cantitate de 140 kg alchenă adiționează complet 4,627 m³ clor gazos, măsurați la 15 at și 150°C. Să se identifice alchena și să se scrie izomerii acesteia.

Rezolvare

$$\frac{p_0V_0}{T_0} = \frac{pV}{T} \qquad V_0 = \frac{pVT_0}{p_0T} = \frac{15 \cdot 4{,}627 \cdot 273}{1 \cdot 423} = 44{,}8\ \text{m}^3\ Cl_2\ \text{(c.n.)}$$

$$C_nH_{2n} + Cl_2 \longrightarrow C_nH_{2n}Cl_2$$

$$\frac{44{,}8}{22{,}4} = 2\ \text{kmoli}\ Cl_2 \ldots 2\ \text{kmoli}\ C_nH_{2n} \ldots 140\ \text{kg};\ M_{C_nH_{2n}} = 70$$

$$12n + 2n = 70 \quad n = 5 \quad C_5H_{10}$$

$CH_2=CH-CH_2-CH_2-CH_3$ $CH_3-CH=CH-CH_2-CH_3$ $CH_2=C(CH_3)-CH_2-CH_3$

1-pentena 2-pentena 2-metilpentenă-1

$CH_2=CH-CH(CH_3)-CH_3$ $CH_3-CH=C(CH_3)-CH_3$

3-metilpentenă-1 2-metilpentenă-2

20. Prin arderea completă a 2 480 kg amestec de benzen și toluen rezultă 4 256 m³ (c.n.) CO_2. Să se calculeze compoziția în kg a amestecului celor două hidrocarburi, volumul pe aer (c.n.) necesar arderii lor, densitatea ρ° și densitatea față de aer a amestecului gazos rezultat în urma arderii.

Rezolvare

$$C_6H_6 + \frac{15}{2}\,O_2 \longrightarrow 6CO_2 + 3H_2O$$

$$C_7H_8 + 9O_2 \longrightarrow 7CO_2 + 4H_2O$$

$$x = \text{kmoli}\ C_6H_6\ (M = 78);\ y = \text{kmoli}\ C_7H_8\ (M = 92);\ \frac{4\,256}{22{,}4} = 190\ \text{kmoli}\ CO_2$$

$$\left\{\begin{array}{l} 78x + 92y = 2\,480 \\ 6x + 7y = 190 \end{array}\right. \qquad \begin{array}{ll} x = 20 & m_{C_6H_6} = 20 \cdot 78 = 1\,560\ \text{kg} \\ y = 10 & m_{C_7H_8} = 10 \cdot 92 = 920\ \text{kg} \end{array}$$

Scanned with OKEN Scanner

$$V_{aer}=\left(\frac{15}{2}\cdot 20+9\cdot 10\right)\cdot 5\cdot 22{,}4=26\,880\ \text{m}^3$$

$6\cdot 20+7\cdot 10=190$ kmoli CO_2 (menționați în datele problemei)

$3\cdot 20+4\cdot 10=100$ kmoli H_2O (vapori)

$$\frac{26\,880}{22{,}4}\cdot\frac{4}{5}=960\ \text{kmoli}\ N_2$$

Total = 1 250 kmoli amestec

$$\%\ CO_2=\frac{190}{1\,250}\cdot 100=15{,}2;\quad \%\ H_2O\ (\text{vapori})=\frac{100}{1\,250}\cdot 100=8;\quad \%\ N_2=\frac{960}{1\,250}\cdot 100=76{,}8$$

$$M_{am}=\frac{15{,}2\cdot 44+8\cdot 18+76{,}8\cdot 28}{100}=29{,}632$$

$$\rho^\circ=\frac{29{,}632}{22{,}4}=1{,}32\ \text{kg/m}^3\quad d=\frac{29{,}632}{29}=1{,}02$$

21. Într-un cilindru de oțel de 1,8 l umplut cu amestec de hidrogen și oxigen la 0°C și 1 at, care are densitatea față de aer $d=0{,}076$, se declanșează explozia cu ajutorul unei scîntei electrice, apoi se aduce temperatura din nou la 0°C. Să se calculeze presiunea la care s-a ajuns, considerînd volumul gazului rămas egal cu cel al cilindrului.

Rezolvare

$x=H_2$, $y=O_2$:

$$\begin{cases} x+y=100 \\ 0{,}076=\dfrac{\frac{2x+32y}{100}}{29} \end{cases}$$

$x=99{,}32\ \%\ H_2$

$y=0{,}68\ \%\ O_2$

$$1{,}8\cdot\frac{99{,}32}{100}=1{,}787\ \text{l}\ H_2 \qquad 1{,}8-1{,}787=0{,}013\ \text{l}\ O_2$$

$H_2+1/2\ O_2 \longrightarrow H_2O$

22,4 l H_2 ..... 11,2 l O_2

z ..... 0,013 l O_2

$z=0{,}026$ l H_2 consumat

$1{,}8-(0{,}026+0{,}013)=1{,}761$ l H_2 (c.n.) rămas

$$p_0V_0=pV\quad p=\frac{p_0V_0}{V}=\frac{1\cdot 1{,}761}{1{,}8}=0{,}978\ \text{at.}$$

22. Printr-un aparat pentru obținerea hidrogenului se trece un amestec format din oxid de carbon și vapori de apă, cu compoziția molară $CO:H_2O=1:5$. Să se determine conversia oxidului de carbon și compoziția procentuală volumetrică a amestecului gazos rezultat, dacă după ieșirea acestuia din aparat conținutul de oxid de carbon nereacționat este de 6% (în volume).

Rezolvare

$$CO+H_2O \longrightarrow CO_2+H_2$$

Reacția are loc fără variație de volum și cum pe baza compoziției molare $CO:H_2O=1:5$ la 1 volum CO trebuie să se ia 5 volume de vapori de apă, înseamnă că volumul amestecului gazos ieșit din aparat este de 6 volume, fiind egal cu cel intrat.

Scanned with OKEN Scanner

Conținutul de oxid de carbon nereacționat: $\frac{6 \cdot 6}{100} = 0{,}36$ volume CO și atunci față de 1 volum CO luat inițial, conversia acestuia va fi:

$$\frac{(1-0{,}36)100}{1} = 64\,\%.$$

Pentru 0,64 volume CO reacționat se consumă 0,64 volume vapori de apă și rezultă 0,64 volume CO_2 și 0,64 volume H_2. Compoziția procentuală volumetrică a amestecului gazos ieșit din aparat va fi:

$$\frac{0{,}64 \cdot 100}{6} = 10{,}66\,\%\ CO_2;\quad \frac{0{,}64 \cdot 100}{6} = 10{,}66\,\%\ H_2O;\quad \frac{(5-0{,}64)100}{6} = 72{,}66\,\%\ H_2O$$

vapori și fiește 6 % CO.

23. Se trec 1075,2 l (c.n.) amestec CH_4:H_2O (vapori)=1:3 molar printr-un aparat de conversie, în scopul obținerii gazului de sinteză. Volumul amestecului gazos care iese din aparat fiind de 1522,752 l (c.n.), să se stabilească compoziția în moli a acestuia și conversia metanului.

Rezolvare

Inițial: $\frac{1075{,}2}{22{,}4} = 48$ moli $\begin{cases} \frac{48}{4} = 12 \text{ moli } CH_4 \\ 48 \cdot \frac{3}{4} = 36 \text{ moli } H_2O \end{cases}$

Final: $\frac{1522{,}752}{22{,}4} = 67{,}98$ moli

$$CH_4 + H_2O \longrightarrow CO + 3H_2$$

1 mol . . . 1 mol . . . 1 mol . . . 3 moli . . . $\Delta n_{cr} = 4-2 = 2$ moli

x y z u $\Delta n_{cr} = 67{,}98-48 = 19{,}98$ moli

$x = 9{,}99$ moli CH_4 reacționat $z = 9{,}99$ moli CO format

$y = 9{,}99$ moli H_2O reacționată $u = 29{,}97$ moli H_2 format

Amestecul gazos care iese din aparat are compoziția:

12—9,99= 2,01 moli CH_4 nereacționat; 9,99 moli CO format

36—9,99=26,01 moli H_2O nereacționată; 29,97 moli H_2 format.

Conversia metanului: $\frac{9{,}99}{12} \cdot 100 = 83{,}25\,\%$.

24. Un amestec gazos cu compoziția volumetrică 20 % N_2 și 80 % H_2 se află într-un recipient de oțel, la presiunea de 30 at. Să se calculeze presiunea parțială a gazelor din amestec.

Rezolvare

Se aplică relația (1-25):

$$P_{N_2} = 30 \cdot \frac{20}{100} = 6 \text{ at}$$

$$P_{H_2} = 30 \cdot \frac{80}{100} = 24 \text{ at}$$

Scanned with OKEN Scanner

25. Se introduc 40 l etenă de 5,8 at, 30 l CO de 8 at și 20 l H_2 de 12 at într-un cilindru de oțel, presiunea în acesta ajungînd la 142,4 at. Să se calculeze volumul cilindrului și presiunile parțiale ale componentelor gazoase ale amestecului, toate volumele fiind măsurate la aceeași temperatură.

Rezolvare

Se notează presiunile parțiale ale componentelor gazoase din cilindru: $p_{C_2H_4}$, p_{CO}, p_{H_2} și volumul cilindrului cu V. Pe baza relației (1-24):

$$p_{C_2H_4} + p_{CO} + p_{H_2} = 142{,}4 \text{ at}$$

iar pe baza relației (1-11) se scriu ecuațiile:

$$p_{C_2H_4} \cdot V = 5{,}8 \cdot 40$$

$$p_{CO} \cdot V = 8 \cdot 30$$

$$p_{H_2} \cdot V = 12 \cdot 20$$

care adunate:

$$(p_{C_2H_4} + p_{CO} + p_{H_2}) \cdot V = 5{,}8 \cdot 40 + 8 \cdot 30 + 12 \cdot 20 \text{ sau}$$

$$142{,}4 \cdot V = 712, \text{ de unde } V = \frac{712}{142{,}4} = 5 \text{ l};$$

pe baza volumului cilindrului se calculează apoi presiunile parțiale ale componentelor:

$$p_{C_2H_4} \cdot 5 = 5{,}8 \cdot 40 \qquad p_{C_2H_4} = 46{,}4 \text{ at}$$

$$p_{CO} \cdot 5 = 8 \cdot 30 \qquad p_{CO} = 48 \text{ at}$$

$$p_{H_2} \cdot 5 = 12 \cdot 20 \qquad p_{H_2} = 48 \text{ at}$$

Probleme propuse

1. Un volum de 12 l gaz se comprimă la volumul de 4 l ajungînd la presiunea de 3 at. Să se stabilească presiunea inițială a gazului știind, că temperatura a fost aceeași în ambele cazuri.

2. Unui cilindru de oțel de un litru capacitate, care conține 2,2 g bioxid de carbon, i se desface robinetul, presiunea din interior egalînd-o astfel pe cea atmosferică. Să se stabilească, care a fost presiunea inițială a bioxidului de carbon și masa gazului din cilindru după ce se ajunge la presiunea atmosferică, în ambele cazuri temperatura fiind de 0°C? Să se rezolve aceeași problemă pentru cazul în care gazul din cilindru este clor.

3. Două butelii de oțel, ambele conținînd argon la 25°C, una de 20 l la 4 at iar cealaltă de 40 l la 3 at, se pun în legătură printr-un racord metalic de 0,5 m lungime și avînd diametrul de 24 mm. Să se calculeze ce presiune există în ansamblul realizat, adus la aceeași temperatură de 25°C, considerînd că racordul metalic a fost vidat înainte de conectarea celor două butelii.

4. Care este temperatura la care se află 10 l de butan gazos cu masa de 63,855 g, sub presiunea de 2,6 at?

5. Un cilindru de oțel de 30 l conține un gaz de 8 at și 18°C. Dacă se scot 6 moli de gaz din cilindru, care va fi presiunea gazului rămas în cilindru, răcit la 12°C? Să se identifice gazul știind că este un monooxid cu densitatea $\rho^\circ = 1{,}25$ kg/m³.

6. Care este densitatea azotului de 20°C și 20 at? Dar a oxigenului la 80°C și 15 at? Dar a aerului la 60°C și 18 at?

Scanned with OKEN Scanner

7. Să se calculeze cîți litri de bioxid de carbon gazos, măsurați la 25°C și 1 at, se obțin din 20 l bioxid de carbon lichid (ρ=1,19 g/ml).

8. Cîte molecule de oxid de carbon se găsesc în 280 g de oxid de carbon lichid? Dar în 280 l de oxid de carbon lichid (ρ=0,79 g/ml)? Dar în 280 g de oxid de carbon solid? Dar în 280 g de oxid de carbon gazos, la 22°C și 1,1 at?

9. Un amestec gazos format din bioxid de carbon, cripton și xenon are densitatea ρ=2,198 g/l la 25°C și 1,2 at. Știind că volumul de cripton este egal cu cel de xenon, să se stabilească compoziția procentuală volumetrică a amestecului gazos dat.

10. Într-un cilindru de oțel de 6 l se introduc 8 l amestec echimolecular oxid de carbon și azot de 1,2 at și 12 l aer de 1 at. Să se calculeze presiunile parțiale ale componentelor amestecului gazos din cilindru, toate volumele fiind măsurate la 25°C. (Se va considera aerul format din 20% O_2 și 80% N_2, în volume).

11. Un volum (c.n.) de metan este supus încălzirii într-un cilindru închis, de oțel, în scopul descompunerii sale în elemente, astfel că la sfîrșitul operației presiunea în cilindru este de 1,8 at la 0°C. Să se determine conversia metanului.

12. Să se calculeze volumul de hidrogen, măsurat la 20°C și 1 at, degajat prin introducerea în 150 ml etilenglicol (ρ=1,113 g/ml) a 2,3 echivalenți gram de metal alcalin.

13. Un amestec de două gaze, ocupînd volumul de 134,4 l, este adus în condiții de reacție avînd loc consumarea completă a unuia dintre reactanți și micșorarea cu 33,33% a volumului. Cunoscînd că toate volumele sînt măsurate în condiții normale și că amestecul gazos final conține 2 moli produs (sau produși) de reacție, să se stabilească ce rapoarte molare sînt posibile în reacția dintre gazele inițiale și să se dea exemple practice.

14. O hidrocarbură care conține un număr dublu de atomi de hidrogen față de cel de carbon în moleculă are densitatea față de oxigen egală cu 1,75. Cîți litri de hidrocarbură, măsurați la 12°C și 726 mm Hg, ard cu 1,344 l (c.n.) aer? Să se identifice hidrocarbura știind că nu reacționează la rece cu apa de brom.

15. Se supun arderii 80 kg metan cu 1008 m^3 (c.n.) aer. Considerînd o conversie totală a metanului, să se stabilească compoziția procentuală volumetrică, densitatea (ρ°) și densitatea față de aer a amestecului gazos rezultat.

16. Într-un vas de ardere de 5,6 l, care conține un amestec de hidrogen, oxid de carbon și metan, se introduc 31,36 l aer și apoi se provoacă explozia amestecului gazos cu ajutorul unei scîntei electrice. După răcire la 0°C, volumul amestecului gazos este de 29,68 l, iar după barbotarea acestuia printr-o soluție de hidroxid de sodiu volumul scade la 25,2 l. Știind că toate volumele sînt măsurate în condiții normale, să se stabilească compoziția procentuală volumetrică și masa moleculară medie a amestecului inițial de hidrogen, oxid de carbon și metan din vas.

17. Se dă un amestec gazos cu densitatea ρ°=0,886 g/l, format din propan, hidrogen și o alchenă. Știind că alchena și hidrogenul sînt în raport echimolecular iar cantitatea de propan de 4,89 ori mai mare decît cea de hidrogen în amestecul dat, să se identifice alchena.

18. O hidrocarbură cu număr egal de atomi de carbon și hidrogen în moleculă are densitatea față de hidrogen d=13. Să se identifice hidrocarbura.

19. Un amestec de etan și etenă are densitatea ρ°=1,285 g/l. Care este compoziția procentuală de masă a amestecului dat?

20. Un volum de 8,8 m^3 (c.n.) metan se supune procesului de piroliză astfel că amestecul gazos rezultat are compoziția procentuală de masă: 63,41% C_2H_2, 17,07% H_2 și 19,51% CH_4 netransformat. Să se calculeze volumele (c.n.) componentelor amestecului gazos format.

Scanned with OKEN Scanner

21. Ce volum de aer (c.n.) este necesar pentru arderea completă a unui amestec echimolecular de metan și propan care are masa de 24 kg, randamentul de folosire a aerului fiind de 94%?

22. Un amestec echimolecular de alchenă și acid clorhidric gazos, care se află într-un cilindru de oțel de 5,6 l la 0°C și 4 at și având densitatea $\rho=7$ g/l, se aduce în condiții de reacție, apoi se răcește la 0°C, presiunea în cilindru ajungînd la 1 at. Considerînd volumul produsului de reacție neglijabil, să se identifice alchena și să se stabilească randamentul reacției.

23. Într-un cilindru de oțel de 16 l care conține oxigen la 0°C și 3,5 at se introduce hidrogen, se declanșează explozia cu ajutorul unei scîntei electrice, apoi se răcește la 0°C, presiunea în cilindru fiind tot de 3,5 at. Să se calculeze cîte grame de hidrogen s-au introdus în cilindru, neglijîndu-se volumul apei formate în reacție și presiunea în cilindru înainte de declanșarea exploziei.

Dacă inițial cilindrul respectiv ar conține hidrogen la 0°C și 3,5 at, cîte grame de oxigen ar trebui introduse astfel ca după explozie și răcire la 0°C presiunea să fie tot de 3,5 at? (Se neglijează, de asemenea, volumul apei formate în reacție).

24. Un cilindru de oțel de 2 l conține mase egale de butan și oxigen la 0°C și 1 064 mm Hg. După explozia amestecului gazos în vas cu ajutorul unei scîntei electrice se aduce temperatura din nou la 0°C. Să se calculeze în ambele cazuri presiunile parțiale ale gazelor din amestec (Se consideră că final, volumul amestecului gazos este egal cu cel al cilindrului).

25. Ce volum de bioxid de carbon măsurat la 1 at trebuie amestecat cu 5 l azot, măsurat, de asemenea, la 1 at, pentru ca presiunea parțială a azotului în amestec să fie de 0,8 at? (Temperatura este aceeași în toate cazurile, iar volumul total se consideră că este egal cu suma volumelor celor două gaze, în condițiile date).

26. Un cilindru de oțel de un litru capacitate conține 4,2 g azot și 2 g hidrogen la 20°C. Să se determine presiunile parțiale ale componentelor din amestec.

27. Să se calculeze numărul de atomi de clor existenți în a) o tonă de policlorură de vinil b) o tonă copolimer clorură de vinil: acetat de vinil=3:1 (în moli) c) o tonă copolimer clorură de vinil: acetat de vinil=3:1 (în părți de masă).

28. Un rezervor de oțel de 1 m^3 conține oxigen la 25°C și 1,2 at. Care va fi presiunea în rezervor și cum trebuie procedat pentru a se reveni la presiunea inițială dacă a) temperatura se ridică la 40°C, b) temperatura se coboară la —20°C.

29. Într-un vas de oțel de 1 l, care conține azot la 25°C și 1 at, se introduc 12 ml alcool metilic ($\rho=0,8$ g/ml), apoi se încălzește vasul la 350°C, alcoolul fiind complet evaporat. Să se calculeze presiunea la care s-a ajuns în vas.

30. Să se calculeze volumul (c.n.) de aer necesar arderii a 17 g amestec de oxid de carbon și hidrogen, dacă densitatea acestuia față de hidrogen este $d=4,25$.

31. Un amestec gazos format din metan, oxid de carbon și azot are densitatea $\rho=0,85$ g/l la 25°C și 1 at. Știind că pentru arderea completă a două volume de amestec sînt necesare 12,5 volume de aer, respectivele volume fiind măsurate în condiții normale, să se determine compoziția procentuală volumetrică a amestecului gazos dat.

32. Să se stabilească compoziția procentuală volumetrică a amestecului gazos rezultat la arderea a 77,6 g ZnS în 800 l (c.n.) aer.

33. Se dă un volum de 1,8 l amestec de oxid de azot și aer. În urma conversiei totale a oxidului de azot în bioxid de azot volumul se reduce la 1,6 l. Să se determine compoziția procentuală volumetrică a celor două amestecuri, înainte și după reacție.

34. Ce volum (c.n.) de aer ozonizat, cu un conținut de 5% ozon, este necesar pentru arderea completă a 6,38 kg butan?

Scanned with OKEN Scanner

35. La trecerea prin apă de brom a 23,52 l (c.n.) amestec gazos format din etenă, propenă și metan se consumă 80 g brom. Să se determine masa aerului necesar arderii complete a unui volum egal de amestec gazos, cunoscînd densitatea acestuia față de etan $d=0,857$.

1.5. APLICAȚII DE CALCUL REFERITOARE LA SOLUȚII ȘI UNELE PROPRIETĂȚI ALE ACESTORA

1.5.1. SOLUȚII

Prin *soluție* se înțelege un amestec omogen de două sau mai multe componente (substanțe) ale căror particule au dimensiuni sub 1 mμ; componenta care se află în cantitatea cea mai mare este denumită *solvent* (sau *dizolvant*), iar celelalte componente se numesc *solviți* (sau *dizolvați*).

După starea lor fizică există soluții:

— gazoase: de exemplu aerul, în care dizolvantul este N_2 iar dizolvanții sînt O_2, CO_2, gazele rare etc.

— lichide: de exemplu NH_3 în apă, anilină în cloroform, naftalină în alcool ect.

— solide: de exemplu unele aliaje ca Ni+Cu, Ag+Au etc.

În capitolul de față sînt prezentate aplicații de calcul referitoare la *soluțiile lichide*, cu importanță aplicativă remarcabilă în tehnologia chimică.

Pentru ilustrarea raportului dintre dizolvat și dizolvant se folosește noțiunea de *concentrație*, aceasta reprezentînd cantitatea de substanță dizolvată, conținută într-o anumită cantitate (masă sau volum) de soluție sau solvent. Exprimarea concentrației se face adecvat scopului urmărit sau în funcție de metoda de măsurare folosită.

1.5.1.1. Moduri de exprimare a concentrației soluțiilor, utilizate curent în calcule chimice. 1) *Concentrație procentuală de masă* ($C\%$)

Reprezintă:

număr de grame substanță dizolvată în 100 g soluție

De exemplu, o soluție 10% este soluția care conține 10 g substanță dizolvată în 100 g soluție.

2) *Concentrație molară, molaritate* (m).

Reprezintă:

număr de moli substanță dizolvată într-un litru soluție

De exemplu, o soluție 0,2 m este soluția care conține 0,2 moli substanță dizolvată într-un litru soluție.

Scanned with OKEN Scanner

3) *Concentrație normală, normalitate* (n)
Reprezintă:

număr de echivalenți gram substanță dizolvată într-un litru soluție

De exemplu, o soluție 5 n este soluția care conține 5 echiv. g substanță dizolvată într-un litru soluție.

4) *Concentrație molală, molalitate* (mol_s)
Reprezintă:

număr de moli substanță dizolvată în 1 000 g solvent

De exemplu o soluție 10 molală este soluția care conține 10 moli substanță dizolvată în 1 000 g solvent.

5) *Titru* (T)
Reprezintă:

număr de grame substanță dizolvată într-un ml soluție

De exemplu, o soluție cu T=0,012 este soluția care conține 0,012 g substanță dizolvată într-un ml soluție.

6) *Fracție molară* (x)
Se referă la o componentă a soluției și reprezintă:

raportul dintre numărul de moli ai unei componente și numărul total de moli ai tuturor componentelor din soluție

De exemplu, o soluție constă din două substanțe A și B dizolvate într-un solvent C. Notînd numărul de moli al celor trei componente ale soluției cu n_A, n_B și n_C, atunci fracțiile molare ale fiecăreia din componente vor fi:

$$x_A = \frac{n_A}{n_A+n_B+n_C}, \quad x_B = \frac{n_B}{n_A+n_B+n_C} \text{ și } x_C = \frac{n_C}{n_A+n_B+n_C}$$

Rezultă că suma fracțiilor molare ale tuturor componentelor unei soluții este egală cu unitatea. Deci în cazul dat:

$$x_A+x_B+x_C=1$$

Mărimea 100 x reprezintă *concentrație procentuală molară* a unei componente dintr-o soluție.

1.5.1.2. **Transformări reciproce ale diverselor tipuri de concentrație.** Transformarea impusă de necesități practice a unei concentrații în alte tipuri de concentrații se face pe baza semnificației (definiției) acestora și a densității soluției, atunci cînd se trece de la o concentrație volumetrică la una de masă sau invers.

Scanned with OKEN Scanner

Exemple

1. Care este concentrația molară, normală, molală și titrul soluției 17% H_2SO_4 (ρ = =1,12 g/ml). Să se calculeze fracțiile molare ale componentelor soluției.

Rezolvare

100 g soluție ..... 17 g H_2SO_4

$\frac{100}{1,12} \cdot 10^{-3}$ l soluție ..... $\frac{17}{98}$ moli H_2SO_4

1 l soluție ..... m m=1,943

$\frac{100}{1,12} \cdot 10^{-3}$ l soluție ..... $\frac{17}{49}$ echiv.g H_2SO_4

1 l soluție ..... n n=3,886

83 g apă ..... $\frac{17}{98}$ moli

1 000 g apă ..... mol_s mol_s=2,090

$\frac{100}{1,12}$ ml soluție ..... 17 g H_2SO_4

1 ml soluție ..... T T=0,1904

$$x_{H_2SO_4} = \frac{\frac{17}{98}}{\frac{17}{98}+\frac{83}{18}} = 0,036 \qquad x_{H_2O} = \frac{\frac{83}{18}}{\frac{17}{98}+\frac{83}{18}} = 0,964$$

Verificare: $x_{H_2SO_4} + x_{H_2O} = 0,036 + 0,964 = 1$

2. Se dă o soluție HNO_3 7 m avînd ρ=1,225 g/ml. Să se calculeze concentrația procentuală de masă, normală, molală, titrul, precum și fracțiile molare ale componentelor soluției.

Rezolvare

1 l soluție ..... 7 moli HNO_3

1 000 · 1,225 g soluție ..... 7 · 63 g HNO_3.

100 g soluție ..... C C=36%.

Concentrația normală este egală cu cea molară (n=m=7), deoarece echivalentul gram al acidului azotic este egal cu un mol din acesta

(1 000 · 1,225—7 · 63) g apă ..... 7 moli HNO_3

1 000 g apă ..... mol_s mol_s=8,928

1 000 ml soluție ..... 7 · 63 g HNO_3

1 ml soluție ..... T T=0,441

Scanned with OKEN Scanner

Exemple

1. Care este concentrația molară, normală, molală și titrul soluției 17% H_2SO_4 (ρ = =1,12 g/ml). Să se calculeze fracțiile molare ale componentelor soluției.

Rezolvare

100 g soluție ..... 17 g H_2SO_4

$\frac{100}{1,12} \cdot 10^{-3}$ l soluție ..... $\frac{17}{98}$ moli H_2SO_4

1 l soluție ..... m m=1,943

$\frac{100}{1,12} \cdot 10^{-3}$ l soluție ..... $\frac{17}{49}$ echiv.g H_2SO_4

1 l soluție ..... n n=3,886

83 g apă ..... $\frac{17}{98}$ moli

1 000 g apă ..... mol_s mol_s=2,090

$\frac{100}{1,12}$ ml soluție ..... 17 g H_2SO_4

1 ml soluție ..... T T=0,1904

$$x_{H_2SO_4} = \frac{\frac{17}{98}}{\frac{17}{98}+\frac{83}{18}} = 0,036 \qquad x_{H_2O} = \frac{\frac{83}{18}}{\frac{17}{98}+\frac{83}{18}} = 0,964$$

Verificare: $x_{H_2SO_4} + x_{H_2O} = 0,036 + 0,964 = 1$

2. Se dă o soluție HNO_3 7 m având ρ=1,225 g/ml. Să se calculeze concentrația procentuală de masă, normală, molală, titrul, precum și fracțiile molare ale componentelor soluției.

Rezolvare

1 l soluție ..... 7 moli HNO_3

1 000 · 1,225 g soluție ..... 7 · 63 g HNO_3.

100 g soluție ..... C C=36%.

Concentrația normală este egală cu cea molară (n=m=7), deoarece echivalentul gram al acidului azotic este egal cu un mol din acesta

(1 000 · 1,225—7 · 63) g apă ..... 7 moli HNO_3

1 000 g apă ..... mol_s mol_s=8,928

1 000 ml soluție ..... 7 · 63 g HNO_3

1 ml soluție ..... T T=0,441

Scanned with OKEN Scanner

$$m_{HNO_3} = 7 \cdot 63 = 441 \text{ g} \qquad n_{HNO_3} \frac{441}{63}$$

$$m_{H_2O} = 1\,000 \cdot 1{,}225 - 441 = 784 \qquad n_{H_2O} = \frac{784}{18}$$

$$x_{HNO_3} = \frac{\frac{441}{63}}{\frac{441}{63} + \frac{784}{18}} = 0{,}138 \qquad x_{H_2O} = \frac{\frac{784}{18}}{\frac{441}{63} + \frac{784}{18}} = 0{,}862$$

Verificare: $x_{HNO_3} + x_{H_2O} = 0{,}138 + 0{,}862 = 1$

1.5.1.3. **Solubilitatea substanţelor.** La formarea soluţiilor lichide, în anumite condiţii de temperatură şi presiune unele substanţe sînt miscibile (se amestecă omogen) în orice proporţie, de exemplu alcoolul etilic şi apa, altele însă într-un raport limitat, de exemplu clorura de potasiu şi apa, alcoolul butilic şi apa, bioxidul de carbon şi apa etc.

O soluţie care la o anumită temperatură şi presiune conţine cantitatea maximă posibilă de substanţă dizolvată se numeşte *soluţie saturată*, în condiţiile date. Existînd un exces de substanţă solidă, se stabileşte un echilibru dinamic între aceasta şi soluţia saturată formată. Fireşte că o *soluţie nesaturată* mai poate încă să dizolve substanţă.

Concentraţia unei soluţii saturate este o mărime constantă, caracteristică fiecărei substanţe în condiţiile de temperatură şi presiune date şi se numeşte *solubilitate S*. Aceasta se exprimă de obicei prin cantitatea în grame de substanţă care la o anumită temperatură şi presiune saturează 100 g solvent; de exemplu, solubilitatea în 100 g apă la 20°C şi 760 mm Hg a carbonatului de sodiu este de 21,58 g, a anilinei de 3,61 g, a amoniacului de 89,9 g etc. Pentru gaze se utilizează curent solubilitatea *v* exprimată prin volumul de gaz (redus la 0°C şi 760 mm Hg) care se dizolvă la o anumită temperatură şi presiune în 100 volume de solvent; de exemplu, solubilitatea în 100 ml apă la 0°C şi 760 mm Hg a oxigenului este de 4,889 ml, a bioxidului de carbon de 171,3 ml etc. (În anexele II, III şi IV sînt prezentate solubilităţile în apă la diferite temperaturi pentru unele săruri şi substanţe gazoase mai importante).

Practic, *solubilitatea substanţelor solide şi lichide* este influenţată numai de temperatură, în majoritatea cazurilor solubilitatea solidelor şi lichidelor creşte cu temperatura. Relaţia dintre solubilitate şi temperatură se reprezintă de obicei printr-o curbă (fig. 1.1), înscriind pe axa absciselor temperatura iar pe axa ordonatelor solubilităţile corespunzătoare determinate practic. Cu ajutorul acestei curbe se poate determina solubilitatea unei substanţe la o anumită temperatură, în limitele curbei.

Exemple

1. Pe baza datelor de mai jos să se construiască curba de solubilitate a fosfatului primar de potasiu KH_2PO_4 în apă şi să se determine solubilitatea acestuia la 50°C.

t°C	0	10	20	25	40	60	80
g/100	14,3	18	22,7	25,2	33,9	48,6	68

Scanned with OKEN Scanner

Rezolvare

Se construieşte curba de solubilitate (fig. 1-2) şi se determină solubilitatea KH_2PO_4 la 50°C ca fiind egală cu aproximativ 42,5 g.

Tot cu ajutorul curbelor de solubilitate se pot efectua calculele necesare pentru purificarea prin recristalizare a substanţelor solide.

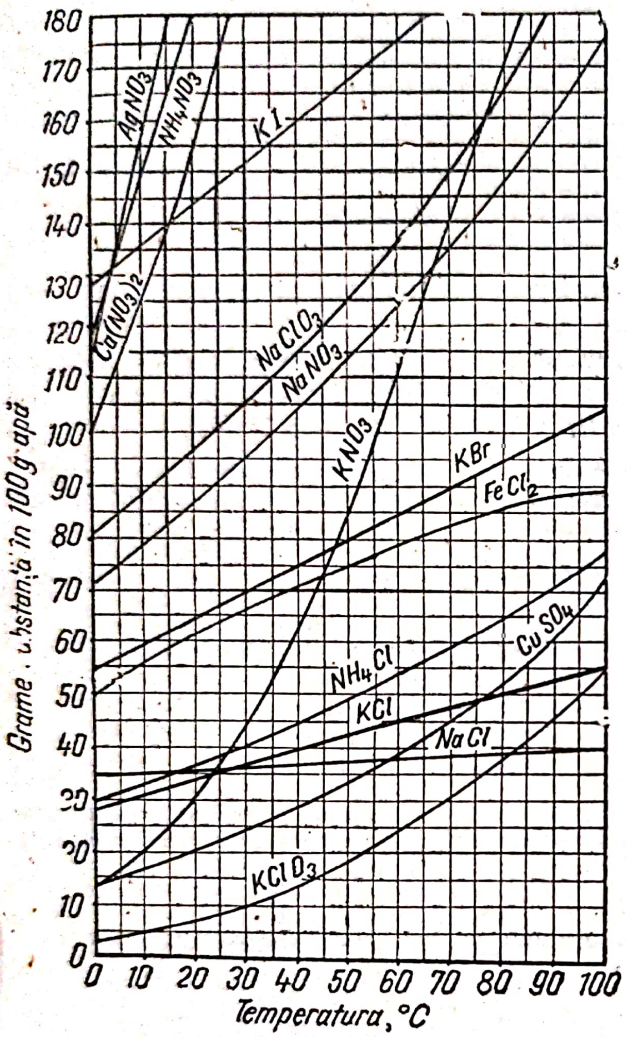


Fig. 1.1. Curbele de solubilitate a diferitelor săruri.

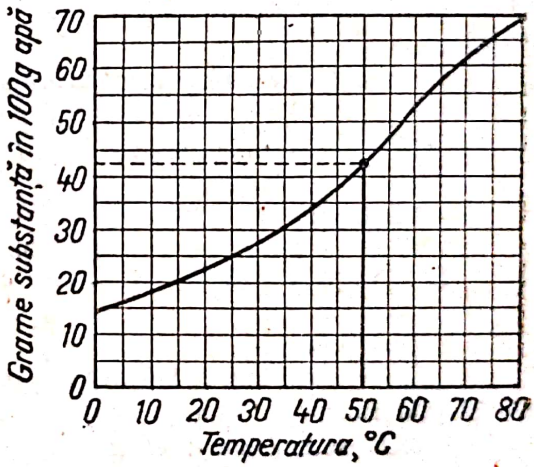


Fig. 1.2. Curba de solubilitate a KH_2PO_4.

2. Se dizolvă 100 g $KClO_3$ în 200 g apă la 100°C, apoi soluţia astfel obţinută se răceşte la 20°C. Să se stabilească dacă soluţia respectivă este saturată la 100°C şi cîte g de $NaClO_3$ s-au separat din soluţie prin răcirea acesteia la 20°C.

Rezolvare

Examinînd curba de solubilitate a $KClO_8$ din fig. 1.1 se constată că solubilitatea acestuia la 100°C este de circa 56 g, iar la 20°C de circa 7,5 g. Înseamnă că soluţia dată, conţinînd 50 g $KClO_3$ în 100 g apă la 100°C, nu este saturată, iar prin răcirea acesteia la 20°C se vor separa 100—15=85 g $KClO_3$.

3. La ce temperatură trebuie răcită cantitatea de 500 g soluţie fierbinte de KBr 48,8% pentru a se reduce concentraţia cu 18% şi ce cantitate de substanţă se va separa din soluţie? Care a fost temperatura soluţiei iniţial dată dacă aceasta a fost saturată?

Rezolvare

Inițial: 100—48,8=51,2 g apă; solubilitatea $= \frac{48,8 \cdot 100}{51,2} = 95,3$ g. Examinînd curba de solubilitate a KBr din fig. 1.1 se constată că această solubilitate corespunde temperaturii de circa 80°C.

Final. concentrația trebuie să fie $48,8 - 48,8 \cdot \frac{18}{100} = 40\%$; 100—40=60 g apă; solubilitatea $= \frac{40 \cdot 100}{60} = 66,6$ g. Din curba de solubilitate a KBr reiese că această solubilitate corespunde temperaturii de circa 21°C, deci la această temperatură trebuie răcită soluția inițial dată, din care se vor separa $500 \cdot \frac{48,8}{100} - 500 \cdot \frac{51,2}{100} \cdot \frac{40}{60} = 73,3$ g KBr.

Solubilitatea unui gaz într-un lichid este influențată atît de temperatură cît și de presiune; masa unui gaz care se dizolvă într-un lichid scade cu creșterea temperaturii și crește cu mărirea presiunii. Pentru gazele greu solubile într-un lichid, de exemplu H_2, O_2, N_2, NO, CO, CH_4, C_2H_6 etc., este valabilă *legea lui Henry** conform căreia *solubilitatea gazului într-un lichid, la o temperatură constantă, este direct proporțională cu presiunea acelui gaz deasupra soluției sale în lichid. În cazul unui amestec de gaze, solubilitatea unuia din componenți este direct proporțională cu presiunea sa parțială deasupra soluției.*

$$v_A = Kp_A \qquad (1\text{-}30)$$

unde:

v_A este solubilitatea unui gaz A dintr-un amestec gazos;
p_A — presiunea parțială a gazului A deasupra soluției;
K — constanta lui Henry, caracteristică fiecărui gaz în parte.

Exemple

1. Să se determine cîți litri (c.n.) de O_2 se mai pot dizolva în 2 l de apă saturată cu O_2 la 30°C și presiunea de 1 at, prin răcire la 10°C, pentru ca aceasta să redevină saturată.

Rezolvare

Se scot din anexa III solubilitățile oxigenului la cele două temperaturi menționate în problemă: $v_{O_2}^{30°} = 2,608$ și $v_{O_2}^{10°} = 3,802$.

Deci, se mai pot dizolva:

$$(3,802 - 2,608) \cdot \frac{2\,000}{100} = 23,88 \text{ ml (c.n.) } O_2.$$

2. La ce presiune a fost dizolvat etanul în apă de 5°C, dacă concentrația procentuală de masă a soluției rezultate este de 0,02%?

Rezolvare

Pentru obținerea unei soluții 0,02% C_2H_6 este necesar să se dizolve în 100 ml apă:

$$(100 - 0,02) \text{ g apă} \ldots\ldots \frac{0,02}{30} \cdot 22\,400 \text{ ml (c.n.) } C_2H_6$$

$$100 \text{ g (=100 ml) apă} \ldots\ldots x = 14,9 \text{ ml (c.n.) } C_2H_6$$

* Legea lui Henry nu se aplică la presiuni prea mari și nici la gazele foarte solubile într-un lichid, cum sînt CO_2, NH_3, SO_2, HCl etc. în apă; aceste gaze nu formează soluții fizice, ci combinații chimice cu apa.

Scanned with OKEN Scanner

Din anexa III reiese că solubilitatea C_2H_6 la 5°C și 1 at este $v^{5°}_{C_2H_6} = 8{,}033$, deci este necesară o presiune de $\frac{14{,}9}{8{,}033} = 1{,}85$ at pentru dizolvarea etanului în apă în scopul obținerii unei soluții 0,02% C_2H_6.

3. Un amestec gazos avînd compoziția procentuală volumetrică 50% CO, 30% NO și 20% N_2O se pune în contact cu 4 l apă la 15°C și 4 at pînă la saturare completă. Să se determine volumul (c.n.) amestecului gazos absorbit în apă și compoziția sa procentuală volumetrică.

Rezolvare

Se scot din anexa III solubilitățile gazelor la 15°C și 1 at: $v^{15°}_{CO} = 2{,}543$, $v^{15°}_{NO} = 5{,}147$, $v^{15°}_{N_2O} = 73{,}79$, s e calculează volumul (c.n.) absorbit din fiecare gaz în 2 l apă, la 15°C și 4 at și se stabilește compoziția procentuală volumetrică:

$$CO: \quad 2{,}543 \cdot \frac{2\,000}{100} \cdot 0{,}5 \cdot 4 = 101{,}720 \text{ ml (c.n.)} \qquad \frac{101{,}720}{1405{,}888} \cdot 100 = 7{,}23\% \text{ CO}$$

$$NO: \quad 5{,}147 \cdot \frac{2\,000}{100} \cdot 0{,}3 \cdot 4 = 123{,}528 \text{ ml (c.n.)} \qquad \frac{123{,}528}{1\,405{,}888} \cdot 100 = 8{,}79\% \text{ NO}$$

$$N_2O: \quad 73{,}79 \cdot \frac{2\,000}{100} \cdot 0{,}2 \cdot 4 = 1\,180{,}640 \text{ ml (c.n.)} \qquad \frac{1\,180{,}640}{1\,405{,}888} \cdot 100 = 83{,}98\% \ N_2O$$

Volumul amestecului gazos = 1 405,888 ml (c.n.) absorbit în apă.

1.5.1.4. **Efecte ale interacțiunii dizolvant-dizolvat.** O soluție este numită *ideală*, atunci cînd la obținerea ei prin dizolvarea unei substanțe într-un solvent nu are loc o variație de volum și nici o variație a entalpiei (degajare sau absorbție de căldură).

Condiția pentru ca două substanțe să formeze o soluție ideală este ca forțele ce acționează între moleculele fiecăreia dintre cele două substanțe în stare pură să fie de aceeași natură și intensitate ca forțele ce acționează între moleculele celor două substanțe în amestec. Astfel de soluții ideale sînt foarte rare, întîlnindu-se în cazul unor substanțe asemănătoare, la care diferă doar compoziția izotopică. Spre deosebire de lichidele ideale, ale căror molecule nu se influențează reciproc, între moleculele lichidelor obișnuite au loc interacțiuni puternice.

Soluțiile foarte diluate au o comportare apropiată de cea a soluțiilor ideale; anumite fenomene și legile lor deduse pentru soluțiile ideale sînt valabile cu aproximații acceptabile și la soluțiile reale, de diluții mari.

1) *Contracția de volum la dizolvare.* Numai în cazuri foarte rare volumul unei soluții este egal cu suma dintre volumul dizolvantului și cel al dizolvatului. Densitatea unor astfel de amestecuri de compoziție dată este egală cu media ponderată a densităților celor două componente.

Exemple

1. Să se calculeze densitatea soluției rezultată prin amestecarea a 2 volume de pentan cu 5 volume de hexan, știind că se formează 7 volume de soluție (Se dau densitățile $\rho_{pentan} = 0{,}6263$ g/ml și $\rho_{hexan} = 0{,}6638$ g/ml).

Scanned with OKEN Scanner

Rezolvare

Compoziția amestecului: $\frac{2}{2+5} \cdot 100 = 28{,}57\,\%$ pentan și $\frac{5}{2+5} \cdot 100 = 71{,}43\,\%$ hexan.

$$\rho_{amestec} = 0{,}6263 \frac{28{,}57}{100} + 0{,}6638 \frac{71{,}43}{100} = 0{,}179 + 0{,}474 = 0{,}653 \text{ g/ml}.$$

În cele mai multe cazuri, prin operația de dizolvare are loc o contracție de volum.

1. Să se calculeze contracția de volum care a avut loc la obținerea a 800 g soluție CH_3COOH 40% în apă, avînd densitatea la 20°C $\rho_{sol}^{20°} = 1{,}0488$ g/ml. Se dau densitățile componenților puri la 20°C:

$$\rho_{C_3COOH}^{20°} = 1{,}0497 \text{ g/ml} \text{ și } \rho_{H_2O}^{20°} = 0{,}99823 \text{ g/ml}.$$

Rezolvare

Pentru obținerea a 800 g soluție CH_3COOH 40% s-au amestecat $800 \cdot \frac{40}{100} = 320$ g CH_3COOH cu 800—320=480 g apă, care la 20°C ocupă volumele: $\frac{320}{1{,}0497} = 304{,}849$ ml CH_3COOH și $\frac{480}{0{,}99823} = 480{,}851$ ml apă. Volumul soluției obținute ar trebui să fie: 304,849+ +480,851=785,700 ml.

Soluția CH_3COOH 40% avînd $\rho^{20°} = 1{,}0488$ g/ml, înseamnă că cele 800 g vor ocupa volumul: $\frac{800}{1{,}0488} = 762{,}776$ ml.

Contracția de volum care a avut loc este: 785,700—762,776=22,924 ml.

3. Să se calculeze contracția de volum care se produce prin dizolvarea a 16 g KI ($\rho^{20°} = 3{,}13$ g/cm³) în 234 g soluție KJ 35% ($\rho^{20°} = 1{,}3308$ g/ml) știind că rezultă 180,766 ml soluție și să se determine concentrația procentuală de masă a soluției obținute.

Rezolvare

Volumul care ar trebui să rezulte prin amestecarea celor 16 g KI cu 234 g soluție KI 35% este

$$\frac{16}{3{,}13} + \frac{234}{1{,}3308} = 180{,}946 \text{ ml}.$$

Contracția de volum care a avut loc: 180,946—180,766=0,180 ml.

Masa soluției obținute: 16+234=250 g, care conține $16+234 \cdot \frac{35}{100} = 97{,}9$ g KI. Concentrația procentuală de masă este: $\frac{97{,}9}{250} \cdot 100 = 39{,}16\,\%$.

Pentru soluțiile diferitelor substanțe au fost întocmite, pe bază de determinări experimentale, tabele cu densitățile acestora la diferite concentrații. Aceste tabele servesc la stabilirea concentrației unei soluții în urma măsurării densității acesteia. În anexa V sînt date densitățile soluțiilor unor substanțe mai importante, utilizate curent în practica de laborator și cea industrială.

2) *Căldură de dizolvare, de diluare și de hidratare.* Numai în cazul formării unei soluții ideale nu se degajă și nu se consumă energie (căldura de dizolvare

Scanned with OKEN Scanner

este zero); același lucru este valabil și la diluarea soluțiilor ideale, cu același solvent.

Dizolvarea unei substanțe în apă (sau alt solvent) este întotdeauna însoțită de un efect termic, înregistrîndu-se o degajare sau o absorbție de căldură. Acest efect termic, numit căldură de dizolvare (ΔH_s) reprezintă însumarea efectelor termice care însoțesc cele două procese distincte care au loc la dizolvare: 1) desfacerea rețelei cristaline (moleculare sau ionice) a substanței și repartizarea uniformă a particulelor acesteia (molecule, ioni) printre moleculele dizolvantului; acest proces are loc cu consumare de căldură, este *endoterm* ($Q'>0$) și 2) formarea de legături slabe între moleculele sau ionii dizolvatului și moleculele dizolvantului; procesul se numește *solvatare* (în cazul cînd solventul este apa se numește *hidratare*) și are loc cu degajare de căldură, fiind deci exoterm ($Q''<0$). Efectul termic total, pozitiv ($\Delta H_s>0$, endoterm) sau negativ ($\Delta H_s<0$, exoterm) este deci funcție de acela dintre cele două procese arătate care este însoțit de un efect termic mai mare

$$\Delta H_s = Q' + Q''. \qquad (1\text{-}31)$$

Căldura de dizolvare variază cu natura dizolvatului, dizolvantului, cu raportul dintre cantitatea de dizolvat și cea de dizolvant și cu temperatura la care are loc dizolvarea. De exemplu, la 18°C căldura de dizolvare pentru: a) 1 mol de H_2SO_4 în 9 moli de apă $\Delta H_s = -15{,}58$ kcal, în 99 moli de apă $\Delta H_s = -17{,}6$ kcal, iar în 1 599 moli de apă $\Delta H_s = -19{,}04$ kcal; b) 1 mol de NH_4SH în 890 moli de apă $\Delta H_s = +3{,}3$ kcal c) 1 mol de CH_3COOK în 200 moli de apă $\Delta H_s = -3{,}34$ kcal d) 1 mol de C_2H_5OH în 5,963 moli H_2O $\Delta H_s = -1{,}84$ kcal e) 1 mol SO_2 gazos în 2000 moli de apă $\Delta H_s = -8{,}56$ kcal etc.

În anexele VI și VII sînt date căldurile de dizolvare[1] ale unor substanțe uzuale. Pe baza unor astfel de date se poate determina efectul termic care se produce la obținerea diferitelor soluții și variația de temperatură a acestora.

Exemple

1. Să se calculeze efectul termic produs prin dizolvarea la 18°C a 2,04 g $AgNO_3$ în apă, cunoscînd că se obține o soluție cu concentrația 4,5% și să se determine temperatura soluției rezultate, aceasta avînd căldura specifică 1 cal/g · grad.

Rezolvare

$$\frac{4{,}5}{95{,}5} = \frac{2{,}04}{x};\quad x = 43{,}293 \text{ g apă în care se dizolvă cele 2,04 g } AgNO_3$$

$M_{AgNO_3} = 170$; $\frac{2{,}04}{170} = 0{,}012$ moli $AgNO_3$ ..... $\frac{43{,}293}{18} = 2{,}405$ moli H_2O

1 mol $AgNO_3$ ..... y

$y = 200{,}43$ mol H_2O

[1] Valoarea căldurii de dizolvare (ΔH_s) depinde de cantitatea de dizolvant. Astfel, prin adăugare succesivă de apă la o anumită cantitate de substanță, căldura degajată scade progresiv cu fiecare adaos, pînă cînd la o diluție mare (circa 200—800 moli apă pentru 1 mol substanță) nu se mai percepe vreun efect caloric; căldura de dizolvare atinge deci un maxim numit *căldură de dizolvare la diluție infinită*.

Scanned with OKEN Scanner

Din anexa VI, căldura de dizolvare a unui mol de $AgNO_3$ în 200 moli H_2O la 18°C este $\Delta H_s = +5{,}44$ kcal/mol

$$Q = 0{,}012 \cdot (+5{,}44) \cdot 1\,000 = +65{,}28 \text{ cal (absorbite)}$$

Aplicînd relaţia generală:

$$Q = m \cdot c \cdot \Delta t \qquad (1\text{-}32)$$

$65{,}28 = (2{,}04 + 43{,}293) \cdot 1 \cdot (18 - t_f)$. De unde $t_f = +16{,}56$°C.

2. Să se determine căldura de dizolvare a carbonatului de potasiu anhidru, ştiind că prin dizolvarea la 18°C a 82,8 g K_2CO_3 în apă rezultă o soluţie avînd concentraţia 1,14%, temperatura de 18,55°C şi căldura specifică 1 cal/g.grad.

Rezolvare

$$m_{soluţie} = 82{,}8 \cdot \frac{100}{1{,}14} = 7\,263{,}158 \text{ g}$$

Aplicînd relaţia (1-32): $Q = 7\,263{,}158 \cdot 1 \cdot (18 - 18{,}55) = -3\,995$ cal

$M_{K_2CO_3} = 138$

$\frac{82{,}8}{138}$ moli K_2CO_3 ..... —3,995 kcal

1 mol K_2CO_3 x

$x = -6{,}65$ kcal

Căldura de dizolvare a K_2CO_3 este $\Delta H_s = -6{,}65$ kcal/mol.

3. Să se calculeze efectul termic care se produce prin absorbţia în apă a 11,222 m^3 de HCl gazos la 18°C şi 760 mm Hg, ştiind că rezultă o soluţie saturată de acid clorhidric.

Rezolvare

Din anexa IV rezultă că o soluţie apoasă saturată de HCl conţine la 18°C şi 760 mm Hg o cantitate de 73,1 g HCl în 100 g apă.

În cazul problemei date, se calculează masa HCl cu relaţia (1-19):

$$m_{HCl} = \frac{pVM}{RT} = \frac{1 \cdot 11{,}222 \cdot 1\,000 \cdot 36{,}5}{0{,}082 \cdot 291} = 17\,165 \text{ g}; \quad n_{HCl} = \frac{17\,165}{36{,}5} = 470{,}3$$

Masa apei din soluţia saturată obţinută:

$$m_{H_2O} = \frac{17\,165 \cdot 100}{73{,}1} = 23\,481{,}5 \text{ g}; \quad n_{H_2O} = \frac{23\,481{,}5}{18} = 1\,304{,}5$$

Raportul molar al componentelor soluţiei va fi:

$$n_{HCl} : n_{H_2O} = 1 : \frac{1\,304{,}5}{470{,}3} = 1 : 2{,}77.$$

Căldura de dizolvare a acidului clorhidric la 18°C, pentru acest raport molar, se deduce din curba căldurilor de dizolvare a acestuia (fig. 1.3) realizată pe baza datelor din anexa VII.

$$\Delta H_s = -12{,}95 \text{ kcal/mol.}$$

Efectul termic produs: $Q = -12{,}95 \cdot 470{,}3 = 6\,090{,}385$ kcal

Un efect termic are loc şi la diluarea soluţiilor (trecerea acestora de la o concentraţie superioară la una inferioară), căldura înregistrată fiind numită

Scanned with OKEN Scanner

căldură de diluare (ΔH_d); aceasta este egală cu diferența căldurilor de dizolvare a unei substanțe la concentrațiile respective. Pentru calcule se pot folosi datele din anexele VII și VIII.

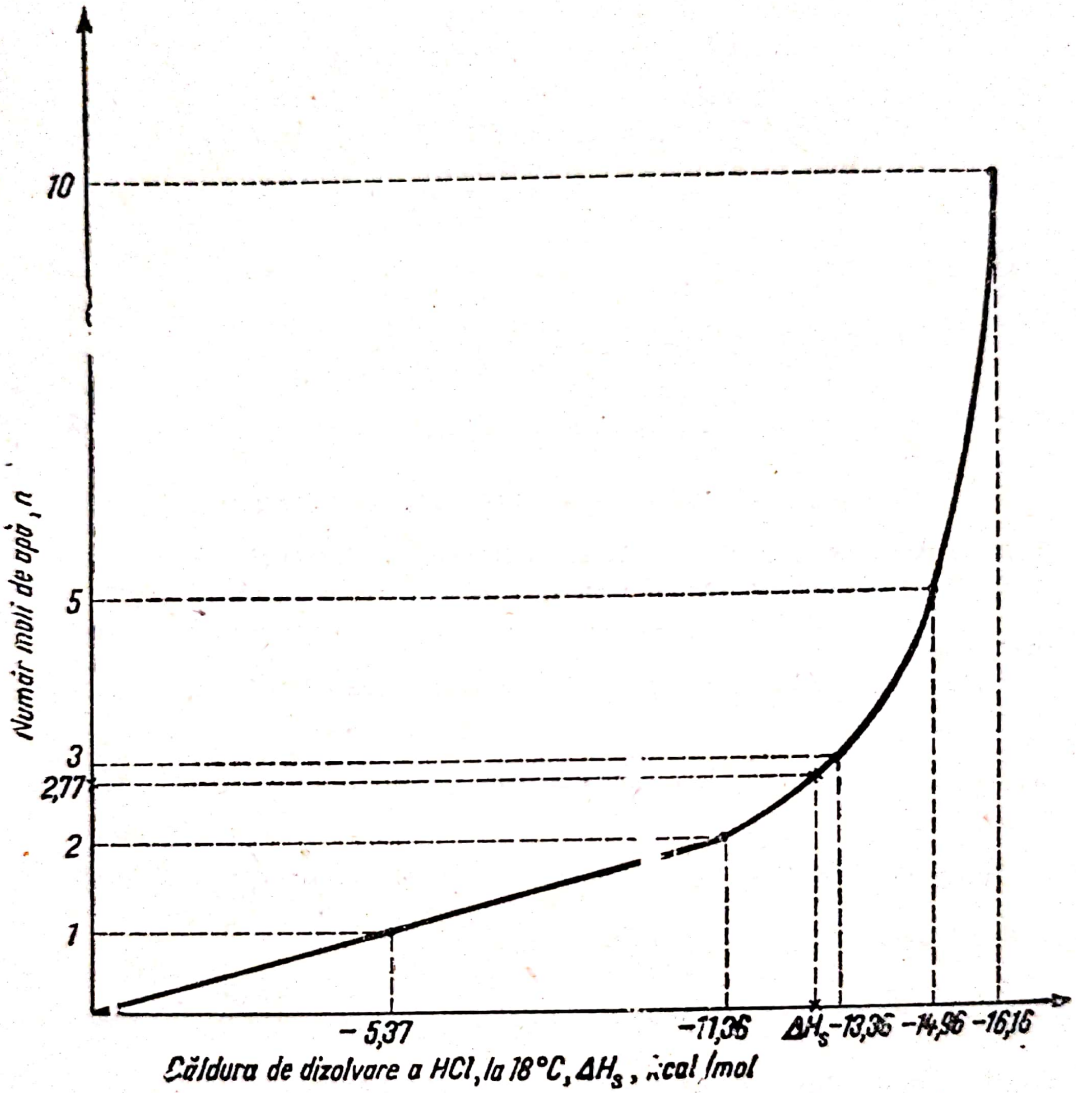


Fig. 1.3. Curba de dizolvare în apă a acidului clorhidric, la 18°C.

Exemple

1. Să se calculeze cantitatea de căldură degajată la diluarea a 500 kg acid azotic 77,77 % HNO_3, pentru obținerea unei soluții HNO_3 15 %.

Rezolvare

Inițial, în 500 kg acid azotic 77,7 % HNO_3 sînt:

$$500 \cdot \frac{77,77}{100} = 388,85 \text{ kg } HNO_3 \text{ și } 500 - 388,85 = 111,15 \text{ kg } H_2O$$

$$n_{HNO_3} = \frac{388,85}{63} = 6,172 \text{ kmoli și } n_{H_2O} = \frac{111,15}{18} = 6,175 \text{ kmoli.}$$

Raportul molar $\frac{n_{HNO_3}}{n_{H_2O}} = \frac{1}{1}$.

Căldura de dizolvare (diluare) a 6,172 kmoli HNO_3 cu H_2O, aflate în raportul molar 1:1, conform datelor din anexa VII este:

$$Q_1 = 6\,172 \cdot (-3{,}32) = -20\,491{,}04 \text{ kcal.}$$

Final, se obţin $388{,}85 \cdot \frac{100}{15} = 2\,592{,}333$ kg soluţie HNO_3 15%, în care sînt $m_{H_2O} = 2\,592{,}333 - 388{,}85 = 2\,203{,}483$ kg H_2O, adică $\frac{2\,203{,}483}{18} = 122{,}416$ kmoli.

Raportul molar $\frac{n_{HNO_3}}{n_{H_2O}} \approx \frac{1}{20}$, iar căldura de dizolvare (diluare) a 6,172 kmoli HNO_3 cu H_2O, aflate în acest raport molar, conform datelor din anexa VII este:

$$Q_2 = 6\,172 \cdot (-7{,}42) = -45\,796{,}24 \text{ kcal}$$

Deci căldura de diluare a 500 kg acid azotic 77,77% HNO_3 pentru a se forma soluţie 15% HNO_3 va fi:

$$Q_2 - Q_1 = -45\,796{,}240 - (-20\,491{,}040) = -25\,305{,}2 \text{ kcal.}$$

2. Să se calculeze căldura eliberată prin diluarea la 18°C cu apă a 35,484 l soluţie KOH 50,91%, cunoscînd că soluţia obţinută are concentraţia 3,017%.

Rezolvare

Cu ajutorul datelor din anexa V se stabileşte densitatea soluţiei date iniţial, $\rho = 1{,}5$ kg/l şi se calculează masa acesteia:

$$m = 35{,}484 \cdot 1{,}55 = 55 \text{ kg soluţie KOH } 50{,}91\% \text{ din care } 55 \cdot \frac{50{,}91}{100} = 28 \text{ kg KOH;}$$

$$n_{KOH} = \frac{28}{56} = 0{,}5 \text{ kmoli;} \quad m_{H_2O} = 55 - 28 = 27 \text{ kg;} \quad n_{H_2O} = \frac{27}{18} = 1{,}5 \text{ kmoli.}$$

Raportul molar: $n_{KOH} : n_{H_2O} = 1 : 3$.

$$m = 28 \cdot \frac{100}{3{,}017} = 928 \text{ kg soluţie KOH } 3{,}017\%; \quad n_{H_2O} = \frac{928 - 28}{18} = 50 \text{ kmoli.}$$

Raportul molar $n_{KOH} : n_{H_2O} = 1:100$.

Pe baza datelor din anexa VIII se calculează căldura de diluare pentru concentraţiile KOH iniţial şi final date:

$$Q = n_{KOH} \cdot \Delta H_d = 500 \cdot (-2{,}75) = -1375 \text{ kcal}$$

Prin *căldură de hidratare* ΔH_h se înţelege cantitatea de căldură exprimată în kcal, degajată la combinarea unui mol de substanţă anhidră cu un anumit număr de moli de apă lichidă, pentru a se forma un hidrat cristalizat (vezi cîteva exemple în anexa IX).

Exemple

1. Să se determine cantitatea de căldură degajată la formarea a 9,471 kg $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ din sulfat de zinc anhidru şi cantitatea corespunzătoare de apă, la 18°C.

Scanned with OKEN Scanner

Rezolvare

$$M_{ZnSO_4 \cdot 7H_2O} = 287 \quad \frac{9\,471}{287} = 33 \text{ moli } ZnSO_4 \cdot 7H_2O \ldots 7 \text{ moli } ZnSO_4.$$

Din anexa IX se scoate căldura de hidratare a sulfatului de zinc anhidru $\Delta H_h = -22{,}81$ kcal/mol. Căldura degajată la formarea celor 9,471 kg $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ este:

$$Q = 33 \cdot (-22{,}81) = 752{,}73 \text{ kcal.}$$

Căldura de hidratare se poate determina prin diferența dintre căldura de dizolvare a substanței anhidre și căldura de dizolvare a hidratului respectiv.

2. Să se determine căldura de hidratare corespunzătoare formării următoarelor săruri cristaline: $CaCl_2 \cdot 6H_2O$, $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ și $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, folosindu-se căldurile de dizolvare din anexa VI.

Rezolvare

Pe baza căldurilor de dizolvare corespunzătoare date în anexa VI se determină căldurile de hidratare cerute:

— 18,517—(+4,3) = —22,816 kcal/mol pentu $CaCl_2$
— 31,7—(—5,73) = —25,97 kcal/mol pentru $FeCl_3$
— 0,28—(+18,9) = —19,18 kcal/mol pentru Na_2SO_4
— 10—(+25,85) = —35,85 kcla/mol pentru NaB_2O_7

1.5.1.7. **Preparări de soluții. Calcule cu amestecuri de soluții.** Aplicații practice deosebit de importante le prezintă preparările de soluții de diverse concentrații, efectuate prin diferite procedee: diluarea sau concentrarea soluțiilor, dizolvarea substanțelor pure în anumiți solvenți, amestecarea unor soluții de concentrații diferite etc. În calculele uzuale se neglijează contracția de volum care are loc la amestecarea lichidelor.

Exemple

1. Cîte grame de apă sînt necesare pentru a transforma 220 ml soluție HCl 20% ($\rho = 1{,}1$ g/ml) în soluție HCl 5% și care este masa soluției obținute?

Rezolvare

$$m_{HCl\ 20\ \%} = 220 \cdot 1{,}1 = 242 \text{ g}; \quad m_{HCl} = 242 \cdot \frac{20}{100} = 48{,}4 \text{ g}$$

$$m_{HCl\ 5\ \%} = 48{,}4 \cdot \frac{100}{5} = 968 \text{ g}; \quad m_{H_2O} = 968 - 242 = 726 \text{ g}$$

2. Cîte grame de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ și cîte grame de apă sînt necesare pentru a prepara 5,9 kg soluție $CuSO_4$ 0,177 m ($\rho = 1{,}18$ kg/l)?

Rezolvare

$$V_{sol} = \frac{5{,}9}{1{,}18} = 5 \text{ l sol } CuSO_4 \text{ 0,177 m}; \quad n_{CuSO_4} = 5 \cdot 0{,}177 = 0{,}885$$

$$n_{CuSO_4 \cdot 5H_2O} = n_{CuSO_4}; \quad m_{CuSO_4 \cdot 5H_2O} = 0{,}885 \cdot 260 = 230{,}1 \text{ g}; \quad m_{H_2O} = 5\,900 - 230{,}1 = 5\,669{,}9 \text{ g}.$$

3. Cîți litri acid sulfuric 95,6% H_2SO_4 ($\rho = 1{,}84$ kg/l) și cîți litri de apă sînt necesari pentru a prepara 10 kg soluție H_2SO_4 4 molală?

Scanned with OKEN Scanner

Rezolvare

$$4.98=392 \text{ g } H_2SO_4 \ldots 1\,000 \text{ g apă} \ldots m_{sol}=392+1\,000=1\,392 \text{ g}$$

$$1{,}392 \text{ kg sol. } H_2SO_4 \text{ 4 mol}_s \ldots 0{,}392 \text{ kg } H_2SO_4$$

$$10 \text{ kg sol. } H_2SO_4 \text{ 4 mol}_s \ldots x$$

$$x=2{,}816 \text{ kg } H_2SO_4$$

$$2{,}816 \cdot \frac{100}{95{,}6}=2{,}945 \text{ kg acid sulfuric } 95{,}6\% \ H_2SO_4$$

$$10-2{,}945=7{,}055 \text{ kg } H_2O; \quad 7{,}055 \text{ l } H_2O; \quad \frac{2{,}945}{1{,}84}=1{,}6 \text{ l acid sulfuric } 95{,}6\% \ H_2SO_4$$

4. Ce cantitate de sodiu este necesară astfel ca introdusă în 200 g alcool etilic să rezulte o soluție 5% $C_2H_5O]Na$ și să se determine masa soluției obținute?

Rezolvare

Se notează cu x masa Na în g

$$Na+C_2H_5OH \rightarrow C_2H_5O]Na+1/2 \ H_2$$

$$23 \text{ g} \ldots\ldots 46 \text{ g} \ldots\ldots 68 \text{ g} \ldots\ldots 1 \text{ g}$$

$$x \text{ g} \ldots\ldots \quad x' \ldots\ldots \quad x'' \ldots\ldots x'''$$

$$x'=\frac{46x}{23} \text{ g } C_2H_5OH \quad x''=\frac{68x}{23} \text{ g } C_2H_5O]Na \quad x'''=\frac{x}{23} \text{ g } H_2$$

$$\frac{m_{C_2H_5ONa}}{m_{soluție}}=\frac{5}{100}$$

$$\frac{\frac{68x}{23}}{\frac{68x}{23}+200-\frac{46x}{23}}=\frac{5}{100} \quad \text{sau} \quad \frac{\frac{68x}{23}}{x+200-\frac{x}{23}}=\frac{5}{100}$$

de unde $x=3{,}438$ g Na și 203,288 g soluție $C_2H_5O]Na$ 5%.

5. Cîți litri de soluție NH_3 25% ($\rho=0{,}91$ g/ml) și cîți litri de apă sînt necesari pentru a prepara 120 l soluție NH_3 8,5 m?

Rezolvare

$$1 \text{ l soluție } NH_3 \text{ 8,5 m} \ldots\ldots 8{,}5 \cdot 17 \text{ g } NH_3$$

$$120 \text{ l soluție} \ldots\ldots\ldots x$$

$$x=17\,340 \text{ g } NH_3$$

$$V_{sol}=17{,}34 \cdot \frac{100}{25} \cdot \frac{1}{0{,}91}=76{,}22 \text{ l soluție } NH_3 \text{ 25\%}$$

$$120-76{,}220=43{,}78 \text{ l apă.}$$

6. Cîți litri soluție $Ba(OH)_2$ 0,8 m și cîți litri apă sînt necesari pentru a prepara 2 l soluție $Ba(OH)_2$ 0,4 n?

Scanned with OKEN Scanner

Rezolvare

1 l soluție $Ba(OH)_2$ 0,4 n ..... 0,4 echiv.g $Ba(OH)_2$

2 l soluție $Ba(OH)_2$ 0,4 n x

$x=0{,}8$ echiv.g $Ba(OH)_2$

1 echiv.g $Ba(OH)_2$ ..... $\frac{1}{2}$ mol $Ba(OH)_2$

0,8 echiv.g $Ba(OH)_2$ ..... y

$y=0{,}4$ moli $Ba(OH)_2$

0,8 moli $Ba(OH)_2$ ..... 1 l soluție $Ba(OH)_2$ 0,8 m

0,4 moli $Ba(OH)_2$ ..... z

$z=0{,}5$ l soluție $Ba(OH)_2$ 0,8 m

2—0,5=1,5 l apă

7. Cîte kilograme de acid azotic 69,8% HNO_3 și cîte kilograme de acid azotic 98,1% HNO_3 sînt necesare pentru a prepara 100 l acid azotic 94,09% HNO_3 ($\rho=1{,}5$ kg/l)?

Rezolvare

metoda I

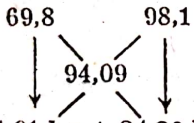
x=kg acid azotic 69,8% HNO_3 $\qquad$ y=kg acid azotic 98,1% HNO_3

$$\begin{cases} x+y=100\cdot 1{,}5 \\ x\cdot\frac{69{,}8}{100}+y\cdot\frac{98{,}1}{100}=100\cdot 1{,}5\cdot\frac{94{,}09}{100} \end{cases}$$

$x=21{,}254$ kg acid azotic 69,8% HNO_3

$y=128{,}746$ kg acid azotic 98,1% HNO_3

metoda II (regula dreptunghiului)



4,01 kg + 24,29 kg=28,3 kg acid azotic 94,09% HNO_3

x ..... y ..... 100 · 1,5 kg acid azotic 94,09% HNO_3

de unde: $x=21{,}254$ kg acid azotic 69,8% HNO_3 și $y=128{,}746$ kg acid azotic 98,1% HNO_3.

8. Cîți litri de oleum 20% SO_3 ($\rho=1{,}9275$ kg/l) și cîți litri de acid sulfuric 70% H_2SO_4 ($\rho=1{,}79$ kg/l) sînt necesari pentru a prepara a) 576 kg acid sulfuric 96% H_2SO_4; b) 800 kg oleum 5% SO_3.

Rezolvare

a) x=kg oleum 20% SO_3 $\qquad$ y=kg acid sulfuric 70% H_2SO_4

$SO_3+H_2O—H_2SO_4$

80 kg ..... 98 kg

$x\cdot\frac{20}{100}$ kg ..... x'

$x'=\frac{98\cdot x\cdot 20}{80\cdot 100}$ kg H_2SO_4 format

Scanned with OKEN Scanner

$$\begin{cases} x+y=576 \\ x\cdot\frac{80}{100}+\frac{98\cdot x\cdot 20}{80\cdot 100}+y\cdot\frac{70}{100}=576\cdot\frac{96}{100} \end{cases} \quad \begin{array}{l} x=143{,}311 \text{ kg oleum } 20\%\ SO_3 \\ y=432{,}689 \text{ kg acid sulfuric } 70\%\ H_2SO_4 \end{array}$$

$$V_1=\frac{143{,}311}{1{,}9275}=74{,}351 \text{ l oleum } 20\%\ SO_3$$

$$V_2=\frac{432{,}689}{1{,}79}=241{,}726 \text{ l acid sulfuric } 70\%\ H_2SO_4$$

b) 800 kg oleum 5% SO_3 conţin 40 kg SO_3 şi 760 kg H_2SO_4

x=kg oleum 20% SO_3 $\qquad$ y=kg acid sulfuric 70% H_2SO_4

$$SO_3+H_2O \longrightarrow H_2SO_4$$

80 kg . . . . . 98 kg

$$x\frac{20}{100}-40 \ldots . x'$$

$$x'=\frac{98\left(x\frac{20}{100}-40\right)}{80} \text{ kg } H_2SO_4 \text{ format}$$

$$\begin{cases} x+y=800 \\ x\cdot\frac{80}{100}+\frac{98\left(x\cdot\frac{20}{100}-40\right)}{80}+y\cdot\frac{70}{100}=760 \end{cases} \quad \begin{array}{l} x=721{,}739 \text{ kg oleum } 20\%\ SO_3 \\ y=78{,}261 \text{ kg acid sulfuric } 70\%\ H_2SO_4 \end{array}$$

$$V_1'=\frac{721{,}739}{1{,}9275}=374{,}443 \text{ l oleum } 20\%\ SO_3$$

$$V_2'=\frac{78{,}261}{1{,}79}=43{,}721 \text{ l acid sulfuric } 70\%\ H_2SO_4$$

9. Se amestecă: 210 ml acid sulfuric 90% H_2SO_4 (ρ=1,82 g/ml) cu 702 g acid sulfuric 29,37 n (ρ=1,755 g/ml) şi cu 686,9 ml soluţie H_2SO_4 9 molală (ρ=1,37 g/ml). Să se calculeze concentraţia procentuală de masă, molară, normală, molală, titrul, fracţia molară a acidului sulfuric şi densitatea soluţiei rezultate.

Rezolvare

210 ml sol $\xrightarrow{1{,}82}$ 382,2 g sol . . . 343,98 g H_2SO_4 . . . 3,51 moli . . . 7,02 echiv.g

400 ml sol $\xleftarrow{:1{,}755}$ 702 g sol . . . 575,652 g H_2SO_4 . . . 5,874 moli . . . 11,748 echiv.g

686,9 ml sol $\xrightarrow{\cdot 1{,}37}$ 941,053 g sol . . . 441,025 g H_2SO_4 . . . 4,5 moli . . . 9 echiv.g.

---

1 296,9 ml sol . . . 2 025,253 g sol . . . 1 360,657 g H_2SO_4 . . . 13,884 moli . . . 27,768 echiv.g.

$$C\%=\frac{1\,360{,}657}{2\,025{,}253}\cdot 100=67{,}18 \qquad m=\frac{13{,}884\cdot 1\,000}{1\,296{,}9}=10{,}7 \qquad n=\frac{27{,}768\cdot 1\,000}{1\,296{,}9}=21{,}4$$

(sau n=2 m=21,4).

Scanned with OKEN Scanner

$$\text{mol}_s = \frac{13{,}884 \cdot 1\,000}{2\,025{,}253 - 1\,360{,}657} = 20{,}89 \quad T = \frac{1\,360{,}657}{1\,296{,}9} = 1{,}049,$$

$$x_{H_2SO_4} = \frac{13{,}884 \cdot 1\,000}{13{,}884 + \frac{2\,025{,}253 - 1\,360{,}657}{18}} = \frac{13{,}884}{13{,}884 + 36{,}922} \approx 0{,}273,$$

$$\rho = \frac{2\,025{,}253}{1\,296{,}9} = 1{,}56 \text{ g/ml}.$$

10. Cîte grame de soluție KOH 20,16% sînt necesare pentru a neutraliza: a) 200 ml soluție H_3PO_4 5,39 m; b) 125 ml soluție H_2SO_4 3,92n; c) 150 g soluție HCl 8,03 molală; d) 75 ml soluție HNO_3 cu titrul 0,126 g/ml; e) 239 g soluție acid formic, în care fracția molară $x_{HCOOH} = 0{,}04$; f) 50 ml soluție $KHCO_3$ 10% ($\rho = 1{,}0674$ g/ml).

Rezolvare

a) 1 000 ml soluție ..... 5,39 moli H_3PO

200 ml soluție x

$x = 1{,}078$ moli H_3PO_4

$H_3PO_4 + 3KOH \longrightarrow K_3PO_4 + 3H_2O$

1 mol ... 3 · 56 g

1,078 moli ... y

$y = 181{,}104$ g KOH $\quad m = 181{,}104 \cdot \frac{100}{20{,}16} = 898{,}3$ g soluție KOH 20,16%

b) 100 ml soluție ..... 3,92 echiv.g H_2SO_4

125 ml soluție x

$x = 0{,}49$ echiv.g H_2SO_4

0,49 echiv.g H_2SO_4 ..... 0,49 echiv.g KOH $\quad m_{KOH} = 0{,}49 \cdot 56 = 27{,}44$ g

$$m = 27{,}44 \cdot \frac{100}{20{,}16} = 136{,}1 \text{ g soluție KOH } 20{,}16\%$$

c) $8{,}03 \cdot 36{,}5 = 293{,}095$ g HCl ..... 1 000 g apă ..... 1 293,095 g soluție

$x = 34$ g $\quad x$ ..... 150 g soluție

$HCl + KOH \longrightarrow KCl + H_2O$

36,5 g ..... 56 g

34 g ..... y

$y = 52{,}163$ g KOH

$$m = 52{,}163 \cdot \frac{100}{20{,}16} = 258{,}7 \text{ g soluție KOH } 20{,}16\%$$

d) $m_{HNO_3} = 75 \cdot 0{,}126 = 9{,}45$ g

$HNO_3 + KOH \longrightarrow KNO_3 + H_2O$

63 g ..... 56 g

9,45 g x

$x = 8{,}4$ g KOH $\quad m = 8{,}4 \cdot \frac{100}{20{,}16} = 41{,}6$ g soluție KOH 20,16%

Scanned with OKEN Scanner

e) $\begin{cases} 0{,}04 = \dfrac{n_{HCOOH}}{n_{HCOOH} + n_{H_2O}} \\ 46 n_{HCOOH} + 18 n_{H_2O} = 239 \end{cases}$ $\quad M_{HCOOH} = 46 \quad M_{H_2O} = 18$

$n_{HCOOH} = 0{,}5$ moli $\quad n_{H_2O} = 12$ moli

$$HCOOH + KOH \longrightarrow HCOOK + H_2O$$

1 mol . . . . . 56 g

0,5 mol. x

$x = 23$ g KOH $\quad m = 23 \dfrac{100}{20{,}16} = 114{,}1$ g soluție KOH 20,16%

f) $$m_{KHCO_3} = 50 \cdot 1{,}0674 \cdot \frac{10}{100} = 5{,}337 \text{ g}$$

$$KHCO_3 + KOH \longrightarrow K_2CO_3 + H_2O$$

100 g . . . . . 56 g

5,337 g x

$x = 2{,}988$ g KOH $\quad m = 2{,}988 \cdot \dfrac{100}{20{,}16} = 14{,}8$ g soluție KOH 20,16%

11. Cîți mililitri de soluție NaOH 5 n sînt necesari pentru a neutraliza pînă la fosfat secundar de sodiu un volum de 300 ml soluție H_3PO_4 14,7n?

Rezolvare

$$300 \cdot \frac{14{,}7}{1\,000} = 4{,}41 \text{ echiv.g } H_3PO_4$$

Metoda I

$$H_3PO_4 + 2NaOH \longrightarrow Na_2HPO_4 + 2H_2O$$

Din 3 echiv.g H_3PO_4 . . . . . 2 echiv.g H_3PO_4 reacționează

Din 4,41 echiv.g H_3PO_4 . . . . . $x = 2{,}94$ echiv.g H_3PO_4 reacționează $\Rightarrow 2{,}94$ echiv.g NaOH

$$V = \frac{2{,}94 \cdot 1\,000}{5} = 588 \text{ ml soluție NaOH 5n}$$

Metoda II

Deoarece masele substanțelor care reacționează între ele sînt proporționale cu echivalenții gram [v. relația (1-7)], volumele soluțiilor substanțelor care reacționează între ele vor fi invers proporționale cu normalitățile lor:

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{n_2}{n_1} \qquad (1\text{-}33)$$

de unde e, în cazul problemei date:

$$V_1 = V_2 \cdot \frac{n_2}{n_1} = 300 \frac{14{,}7 \cdot \frac{2}{3}}{5} = 588 \text{ ml sol. NaOH 5n.}$$

12. Prin tratarea a 200 g soluție H_2SO_4 49% cu 285 g soluție $Ba(OH)_2$, concentrația acidului sulfuric se reduce la 13,3%. Să se determine concentrația hidroxidului de bariu folosit.

Scanned with OKEN Scanner

Rezolvare

x = g $Ba(OH)_2$

$$H_2SO_4 + Ba(OH)_2 \longrightarrow BaSO_4 + 2H_2O$$

98 g ..... 171 g ..... 36 g | $x' = \frac{98x}{171}$ g H_2SO_4 consumat

x' ..... x g ..... x'' | $x'' = \frac{36x}{171}$ g H_2O formată

inițial: 200 g soluție 49% → 98 g H_2SO_4; 102 g H_2O

final: $\frac{m_{H_2SO_4\ rămas}}{m_{soluție}} = \frac{13,3}{100}$

$$m_{H_2SO_4\ rămas} = \left(98 - \frac{98x}{171}\right)g; \quad m_{H_2O} = \left[102 + (285 - x) + \frac{36x}{171}\right]g$$

$$m_{soluție} = m_{H_2SO_4\ rămas} + m_{H_2O} = \left[\left(98 - \frac{98x}{171}\right) + 102 + (285 - x) + \frac{36x}{171}\right]g$$

$$\frac{98 - \frac{98x}{171}}{98 - \frac{98x}{171} + 102 + 285 - x + \frac{36x}{171}} = \frac{13,3}{100}$$

$x = 85,5$ g $Ba(OH)_2$ $\quad C\% = \frac{85,5}{285} \cdot 100 = 30\%$ $Ba(OH)_2$

1.5.2. PROPRIETĂȚI ALE SOLUȚIILOR

În cazul soluțiilor în care dizolvatul are presiunea de vapori neglijabilă se constată unele proprietăți ale acestora (ca scăderea presiunii de vapori, urcarea punctului de fierbere, scăderea punctului de solidificare și presiunea osmotică), care sînt aproximativ proporționale cu concentrația, respectiv cu numărul de particule de dizolvat dintr-o cantitate dată de solvent și sînt independente de natura chimică a substanței dizolvate. Aceste observații sînt valabile numai la *substanțele covalente* (neelectroliți), iar abaterile sînt cu atît mai mici cu cît *soluțiile sînt mai diluate*. În cazul soluțiilor de electroliți se folosesc factori de corecție care țin seama de numărul ionilor existenți în soluție, în funcție de concentrația acesteia.

1.5.2.1. **Presiunea de vapori a soluțiilor.** Prin dizolvarea într-un lichid a unei substanțe nevolatile (cu presiunea de vapori zero sau neglijabilă), presiunea vaporilor saturați ai acelui lichid scade; presiunea de vapori p a soluției este deci mai mică decît presiunea de vapori $p°$ a solventului pur, la aceeași temperatură.

Scanned with OKEN Scanner

Scăderea presiunii de vapori Δp *a soluției este direct proporțională cu fracția molară a dizolvatului* x_2 *și nu depinde de natura acestuia* (Legea lui Raoult):

$$\Delta p = p^\circ - p = x_2 p^\circ = \frac{n_2}{n_1 + n_2} p^\circ, \qquad (1\text{-}34)$$

în care n_1 este numărul de moli de solvent, iar n_2 — numărul de moli de dizolvat. Cum însă *soluția este diluată*, $n_2 \ll n_1$ și se poate neglija n_2 de la numitor ajungîndu-se la expresia:

$$p^\circ - p \approx \frac{n_2}{n_1} p^\circ. \qquad (1\text{-}35)$$

Scăderea presiunii de vapori a unei soluții față de cea a solventului pur este deci aproximativ proporțională cu raportul numărului de moli dizolvat/dizolvant. Relația (1-35) servește la efectuarea diferitelor calcule legate de scăderea presiunii de vapori a soluțiilor, la determinarea masei moleculare a substanțelor netransformabile în vapori (pentru care nu sînt aplicabile metodele bazate pe legea lui Avogadro) etc. În anexa X sînt date presiunile de vapori ale unor lichide (solvenți) la diferite temperaturi.

Exemple

1. Care este presiunea de vapori la 95°C a soluției care conține 1,62 g glucoză în 27 g apă?

Rezolvare

Se folosește relația (1.35), în care presiunea de vapori a apei la 95°C este conform anexei X $p^\circ = 633{,}9$ mm Hg.

$$M_{C_6H_{12}O_6} = 180 \quad n_{C_6H_{12}O_6} = \frac{1{,}62}{180} = 0{,}009 \text{ moli}; \quad \frac{27}{18} = 1{,}5 \text{ moli } H_2O$$

$$633{,}9 - p = \frac{0{,}009}{1{,}5} \cdot 633{,}9$$

$$p = 630{,}1 \text{ mm Hg}.$$

2. Prin dizolvarea a 49,8 g substanță organică cu formula brută $C_4H_8O_2$ în 690 g etanol, rezultă o soluție a cărei presiune de vapori, la 60°C, este de 345,646 mm Hg. Să se determine masa moleculară a substanței dizolvate și să se identifice aceasta știind că este un derivat din seria benzenului.

Rezolvare

Presiunea de vapori a etanolului la 60°C este $p^\circ = 352{,}7$ mm Hg. Relația (1-35) se mai poate scrie, exprimînd numărul de moli prin raportul dintre masa substanței și masa ei moleculară:

$$p^\circ - p = \frac{m_2 M_1}{m_1 M_2} p^\circ \qquad (1\text{-}36)$$

din care se scoate masa moleculară a substanței dizolvate

$$M_2 = \frac{m_2 M_1}{m_1 (p^\circ - p)} p^\circ \qquad (1\text{-}37)$$

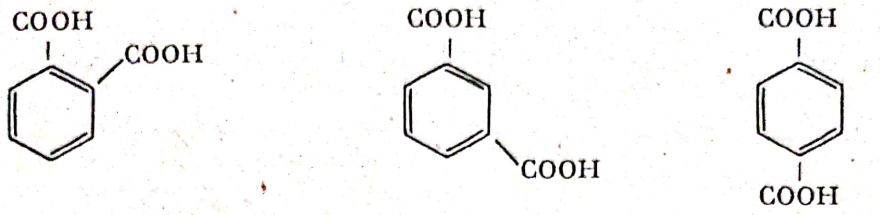
Înlocuind în relația (1—37) mărimile cunoscute se află masa moleculară a substanței dizolvate.

$$M_2 = \frac{49{,}8 \cdot 46}{690(352{,}7 - 345{,}646)} \cdot 352{,}7 = 166.$$

$$M_{C_4H_8O_2} = 83; \qquad \frac{166}{83} = 2.$$

Scanned with OKEN Scanner

Formula moleculară a substanței dizolvate este $C_8H_6O_4$. Compusul făcînd parte din seria benzenului, formula moleculară se mai poate scrie $C_6H_4(COOH)_2$, fiind deci acid ftalic:



acid orto-ftalic acid izoftalic acid tereftalic

1.5.2.2. **Urcarea punctului de fierbere al soluțiilor (Ebulioscopie).** Un lichid pur este caracterizat prin temperatura sa de fierbere t_f la o anumită presiune $p°$. Prin dizolvarea unei substanțe nevolatile (sau cu volatilitate neglijabilă) în acest lichid, presiunea lui de vapori scade, după cum s-a arătat, la o valoare p, proporțională cu concentrația soluției rezultate. Datorită acestui fapt, soluția respectivă va avea o temperatură de fierbere t_f mai înaltă decît cea a solventului pur t_f° (v. fig. 1.4).

Urcarea punctului de fierbere al unei soluții ($\Delta t_e = t_f - t_f^\circ$) este *direct proporțională cu concentrația soluției* (legea lui Raoult), în acest caz utilizîndu-se în mod curent concentrația molală:

$$\Delta t_e = K_e \frac{1\,000 m_2}{M_2 m_1} \qquad (1\text{-}38)$$

unde m_1 este masa, în g, a solventului pur; m_2 — masa, în g, a substanței dizolvate. Constanta de proporționalitate K_e, se numește *constantă ebulioscopică* sau *urcare molală a punctului de fierbere* și reprezintă creșterea temperaturii de fierbere produsă prin dizolvarea unui mol de substanță în 1 000 g solvent (soluție 1 molală); deci:

$K_e = \Delta t_e$ cînd $m_2 = M_2$ și $m_1 = 1\,000$ g

Notă: în determinările practice se lucrează cu soluții mult mai diluate, dar măsurările se raportează la concentrații molale.

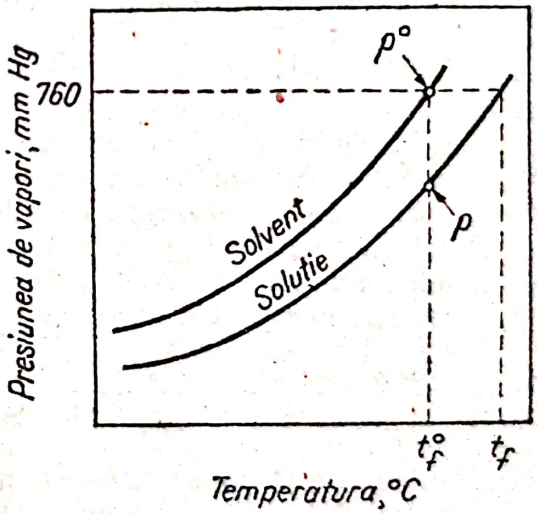


Fig. 1.4. Urcarea punctului de fierbere la soluții.

În urma a numeroase încercări făcute cu diferite substanțe și diferiți solvenți s-a ajuns la concluzia că urcarea punctului de fierbere al unei soluții nu depinde de natura dizolvatului, aceasta fiind determinată numai de concentrația molală a substanței în soluție. Constanta ebulioscopică K_e este deci independentă de natura substanței dizolvate, fiind o proprietate caracteristică a solventului și variind cu natura acestuia, după cum rezultă din următoarele date experimentate (obținute la 760 mm Hg):

Solvent	apă	eter (dietilic)	cloroform	alcool (etilic)	benzen	sulfură de carbon
K_e	0,52	2,11	3,88	1,15	2,57	2,3

Cu alte cuvinte, o soluție apoasă de concentrație 0,1 molală va fierbe la 100,052°C indiferent dacă substanța dizolvată este glucoză, zahăr, uree sau un alt neelectrolit.

Relația (1-38) stă la baza metodei ebulioscopice de determinare a masei moleculare a substanțelor netransformabile în vapori (la care deci nu se poate folosi metoda măsurării densității vaporilor; vezi relația (1-21) dedusă din ecuația de stare a gazelor ideale):

$$M_2 = K_c \frac{1\,000 m_2}{(t_f - t_f^\circ) m_1} \qquad (1\text{-}39)$$

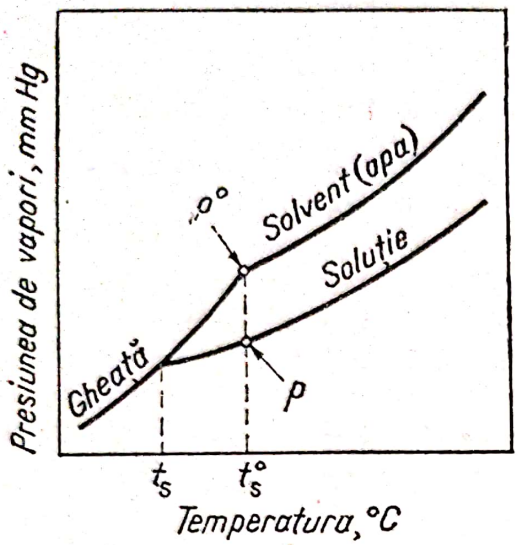


Fig. 1.5. Scăderea punctului de solidificare la soluții.

1.5.2.3. **Scăderea punctului de solidificare al soluțiilor (Crioscopia).** Datorită micșorării presiunii de vapori, temperatura de solidificare a unei soluții t_s este mai scăzută decît cea a solventului pur t_s° (v. fig. 1.5)

Scăderea punctului de solidificare al unei soluții ($\Delta t_c = t_s^\circ - t_s$) este ca și în cazul ebulioscopiei, *direct proporțională cu concentrația (molală a) soluției* (legea lui Raoult) și, de asemenea, independentă de natura dizolvantului (substanțe diferite, în concentrații egale, produc aceeași scădere a punctului de solidificare):

$$\Delta t_c = K_c \frac{1\,000 m_2}{M_2 m_1} \qquad (1\text{-}40)$$

Mărimile m_1, m_2 și M_2 au aceeași semnificație ca și în cazul ebulioscopiei. Se numește *constantă crioscopică* K_c sau *scădere molală a punctului de solidificare*, scăderea temperaturii de solidificare produsă prin dizolvarea unui mol de substanță în 1 000 g solvent (soluție 1 molală); constanta crioscopică K_c este independentă de natura substanței dizolvate, fiind, de asemenea, o proprietate caracteristică a solventului:

Solvent	apă	benzen	naftalină	ciclohexan	camfor
K_c	1,86	5,12	7,0	20,2	40,0

Din relația (1-40) se deduce expresia, similară celei folosite în ebulioscopie, pentru determinarea masei moleculare prin metoda crioscopică:

$$M_2 = K_c \frac{1\,000 m_2}{(t_s^\circ - t_s) m_1} \qquad (1\text{-}41)$$

Relațiile (1-38) și (1-40) servesc atît la determinarea masei moleculare a substanțelor netransformabile în vapori, cît și la efectuarea diferitelor alte calcule legate de urcarea punctului de fierbere, respectiv scăderea punctului de solidificare al soluțiilor diluate de nelectroliți.

Scanned with OKEN Scanner

Exemple

1. Să se calculeze temperatura de fierbere a soluției obținută prin dizolvarea a 1,88 g fenol (C_6H_5OH) în 126,6 ml alcool etilic. Se cunosc următoarele constante pentru alcool: $t_f^\circ = 78{,}32°C$, $K_c = 1{,}15$ și $\rho = 0{,}79$ g/ml.

Rezolvare

$M_{C_6H_5OH} = 94$ Conform relației (1-38):

$$t_f - 78{,}32 = 1{,}15 \frac{1\,000 \cdot 1{,}88}{94 \cdot 126{,}6 \cdot 0{,}79}, \text{ de unde } t_f = 78{,}55°C.$$

2. Prin dizolvarea a 6,15 g compus organic $C_xH_yO_z$ în 150 g eter dietilic ($K_c = 2{,}11$) punctul de fierbere al acestuia crește cu 0,883°C. Să se determine masa moleculară a compusului și să se identifice acesta, cunoscînd că este ciclic (ciclu de șase atomi de carbon) și că are compoziția C:H:O = 36:5:8.

Rezolvare

Conform relației (1-39), masa moleculară a compusului va fi:

$$M = 2{,}11 \frac{1\,000 \cdot 6{,}15}{0{,}883 \cdot 150} = 98$$

$C_xH_yO_z$	$x = \frac{36}{12} = 3$	6	$C_6H_{10}O$ $M = 98$ Formula brută este identică cu formula moleculară; compusul este deci ciclohexanona
	$y = \frac{5}{1} = 5$	10	
	$z = \frac{8}{16} = 0{,}5$	1	

3. Să se calculeze temperatura la care trebuie să se solidifice o soluție 4% uree (CH_4ON_2) în apă ($K_c = 1{,}86$).

Rezolvare

$M_{CH_4ON_2} = 60$ și conform relației (1-40):

$$0 - t_s = 1{,}86 \frac{1\,000 \cdot 4}{60 \cdot 96}, \text{ de unde } t_s = -1{,}29°C.$$

4. Să se calculeze masa moleculară a *orto*-crezolului, dacă prin dizolvarea a 2,7 g din acesta în 120 g benzen ($K_c = 5{,}12$) rezultă o soluție care prezintă o scădere a punctului de solidificare față de cel al benzenului egală cu 1,066°C.

Rezolvare

Se aplică relația (1-41) conform căreia:

$$M = 5{,}12 \cdot \frac{1\,000 \cdot 2{,}7}{1{,}066 \cdot 120} = 108.$$

1.5.2.4. **Presiunea osmotică a soluțiilor (legile lui van't Hoff).** *Osmoza este* fenomenul care se produce atunci cînd două soluții de concentrații diferite, sau o soluție și solventul său pur, sînt separate printr-o *membrană semiper-*

Scanned with OKEN Scanner

meabilă: are loc o pătrundere a solventului prin membrană, din soluția mai diluată în cea mai concentrată, în conformitate cu tendința naturală generală a tuturor sistemelor moleculare de a atinge starea de uniformizare maximă. Întrucît membrana semipermeabilă permite trecerea solventului, dar împiedică trecerea substanței dizolvate, fenomenul poate fi comparat cu o difuziune care are loc într-un singur sens.

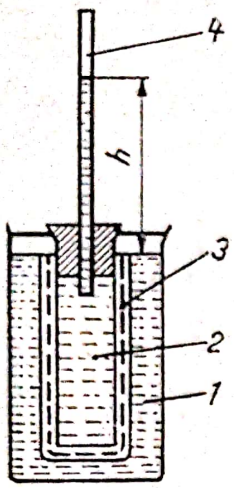


Fig. 1.6. Osmometru cu membrană de $Cu_2[Fe(CN)_6]$ impregnată în peretele unui vas de porțelan poros:
1 — solvent; 2 — soluție; 3 — membrană; 4 — tub capilar.

Odată cu trecerea moleculelor de solvent în soluție, volumul acesteia tinde să crească (v. fig. 1.6). Presiunea suplimentară care trebuie exercitată asupra soluției pentru a realiza echilibrul dintre soluție și solvent (cînd încetează trecerea moleculelor de solvent prin membrana semipermeabilă), se numește *presiune osmotică*.

De altfel, mărimea presiunii osmotice π poate fi calculată din diferența de înălțime h, care se realizează între nivelul soluției din capilar și nivelul solventului; aceasta este diferența de presiune hidrostatică

$$\pi = \rho g h, \qquad (1\text{-}42)$$

unde ρ este densitatea soluției și g accelerația gravitațională.

Presiunea osmotică ascultă cu precizie de legile gazelor ideale, van't Hoff stabilind legile *presiunii osmotice*:

1) La temperatură constantă, presiunea osmotică π a unei soluții este direct proporțională cu concentrația C a acesteia:

$$\frac{\pi}{C} = \text{const}. \qquad (1\text{-}43)$$

și cum concentrația C este invers proporțională cu volumul V al soluției, rezultă expresia:

$$\pi V = \text{const}. \qquad (1\text{-}44)$$

analoagă cu legea lui Boyle-Mariotte.

2) La concentrație constantă, presiunea osmotică π a unei soluții este direct proporțională cu temperatura T (°K) a acesteia:

$$\frac{\pi}{T} = \text{const}. \qquad (1\text{-}45)$$

analog cu legea lui Charles.

3) Prin combinarea relațiilor (1-44) și (1-45) se ajunge la ecuația

$$\pi V = RT \qquad (1\text{-}46)$$

asemănătoare ecuației de stare a gazelor ideale, raportată la un mol de substanță dizolvată. Pentru n moli de substanță dizolvată este valabilă ecuația generală:

$$\pi V = nRT \qquad (1\text{-}47)$$

în care R are o valoare aproximativ egală cu constanta universală a gazelor.

Scanned with OKEN Scanner

Analogia cu legile gazelor ideale a condus la concluzia că *presiunea osmotică a unei soluții este egală cu presiunea pe care ar exercita-o substanța dizolvată, dacă ar fi în stare gazoasă la temperatura dată și ar ocupa un volum egal cu cel al soluției.*

Deoarece numărul de moli $n=m/M$, unde m este masa în grame a substanței dizolvate și M masa moleculară a acesteia, ecuația (1-47) se poate scrie:

$$\pi V = \frac{m}{M} RT \qquad (1\text{-}48)$$

sau

$$\frac{\pi}{C} = \frac{RT}{M} \qquad (1\text{-}49)$$

unde $C=m/V$ este concentrația soluției exprimată în g/l. Rezultă că raportul π/C este constant la o anumită temperatură, relație verificată experimental în cazul compușilor cu moleculă mică.

Relația (1-48) permite efectuarea unor calcule referitoare la soluțiile diluate de neelectroliți: determinarea presiunii osmotice, a masei moleculare a substanței dizolvate etc.

Exemple

1. Care este presiunea osmotică a 850 ml soluție alcoolică care conține 2,8 g glicerină ($C_3H_8O_3$), la temperatura de 25°C?

Rezolvare

$M_{C_3H_8O_3}=92$. Se aplică relația (1-48):

$$\pi = \frac{2{,}8}{0{,}85 \cdot 92} \cdot 0{,}082 \cdot 298 = 0{,}87 \text{ at}$$

2. O soluție apoasă de glucoză ($C_6H_{12}O_6$) care are concentrația procentuală de masă 1,8% și densitatea aproximativ egală cu 1 g/ml este introdusă în celula unui osmometru. Să se calculeze înălțimea la care se va ridica nivelul soluției, după stabilirea echilibrului osmotic, la 25°C.

Rezolvare

$M_{C_6H_{12}O_6}=180$ Se aplică succesiv relațiile (1-48) și (1-42):

$$\pi = \frac{1{,}8 \cdot 0{,}082 \cdot 298}{0{,}1 \cdot 180} = 2{,}4436 \text{ at}$$

$$\rho g h = 2{,}4436 \cdot 1{,}01325 \cdot 10^5 = 2{,}476 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2, \text{ de unde}$$

$$h = \frac{2{,}476 \cdot 10^5}{10^3 \cdot 9{,}8} = 25{,}26 \text{ m.}$$

Înălțimea de echilibru atinge deci valoarea considerabilă de 25,26 m.

3. Să se calculeze masa moleculară a zahărului, cunoscînd că o soluție care conține 15 g zahăr în 1,25 l soluție apoasă are la 19°C o presiune osmotică egală cu 0,84 at.

Rezolvare

Se aplică relația (1-48):

$$M = \frac{15 \cdot 0{,}082 \cdot 292}{1{,}25 \cdot 0{,}84} = 342.$$

Scanned with OKEN Scanner

În cazul soluțiilor de compuși macromoleculari, ecuația (1-49) nu mai este valabilă, ea trebuind să fie corectată cu un coeficient A care ține seamă și de concentrație și are forma:

$$\frac{\pi}{C} = \frac{RT}{M} + AC. \qquad (1\text{-}50)$$

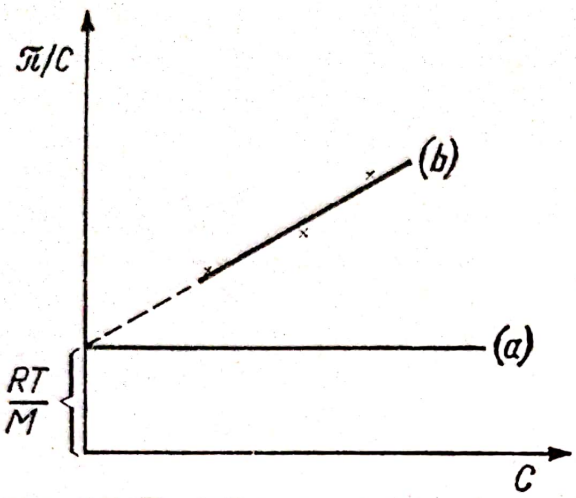


Fig. 1.7. Variația raportului π/c pentru compuși cu moleculă mică (*a*) și pentru polimeri (*b*).

În acest caz, raportul π/C depinde de concentrație, în timp ce pentru compușii cu moleculă mică raportul π/C este constant, așa cum s-a menționat mai înainte (v. fig. 1.7).

În consecință, pentru compușii macromoleculari se fac mai multe determinări de presiune osmotică la diverse concentrații; pentru n determinări rezultă n puncte experimentale în coordonatele $\pi/C = f(C)$. Prin extrapolare ($C=0$) se obține ordonata la origine egală cu RT/M. Valoarea lui M obținută este masa moleculară medie a polimerului.

Exemplu

Pentru determinarea masei moleculare medii a unui polimer s-au efectuat următoarele măsurători la 30°C:

C, g/l	π, at
0,5	$2{,}7346 \cdot 10^{-4}$
1	$5{,}9292 \cdot 10^{-4}$

Rezolvare

Întrucît s-au efectuat numai două măsurări se face o extrapolare analitică, ecuația (1-40) trebuind să verifice rezultatele experimentale:

$$\frac{2{,}7346 \cdot 10^{-4}}{0{,}5} = \frac{RT}{M} + A \cdot 0{,}5 \quad \Big| \cdot(-2)$$

$$\frac{5{,}9692 \cdot 10^{-4}}{1} = \frac{RT}{M} + A \cdot 1$$

$$5{,}9692 \cdot 10^{-4} - 10{,}9384 \cdot 10^{-4} = -\frac{RT}{M}$$

$$\frac{RT}{M} = 4{,}9692 \cdot 10^{-4}, \text{ de unde } M = \frac{0{,}082 \cdot 303}{4{,}9692 \cdot 10^{-4}} = 50\,000.$$

1.5.2.5. **Comportarea electroliților în soluție.** În cazul soluțiilor apoase de electroliți (acizi, baze, săruri) au loc abateri de la comportarea ideală, în sensul că se înregistrează valori practice mai mari pentru scăderea presiunii de vapori,

Scanned with OKEN Scanner

urcarea punctului de fierbere, scăderea punctului de solidificare şi presiunea osmotică, faţă de cele calculate teoretic, conform relaţiilor corespunzătoare (1-35), (1-38), (1-40) şi respectiv (1-48). Raportul dintre valorile experimentale $\Delta'=\Delta' p$, $\Delta' t_e$, $\Delta' t_c$ sau π' şi cele prevăzute teoretic $\Delta=\Delta p$, Δt_e, Δt_c sau π, este numit *factorul lui van't Hoff* (sau *coeficient izotonic*) i:

$$i=\frac{\Delta'}{\Delta} \qquad (1\text{-}51)$$

şi reprezintă aproximativ numărul de ioni pe care substanţa ionizabilă (electrolitul) îi formează în soluţia respectivă. Valoarea lui i tinde către numărul de ioni n_i pe care electrolitul, cu formula stoechiometrică dată, îl poate forma în soluţie extrem de diluată (la diluţie infinită); de exemplu pentru KCl, $MgSO_4$, KNO_3 etc. i tinde către 2, pentru Na_2SO_4, $MgCl_2$, $NaHCO_3$ etc. i tinde către 3, pentru KH_2PO_4. Na_2HAsO_3, $Na_3[AlF_6]$ etc. i tinde către 4, iar pentru $Fe_3(SO_4)_2$, $K_4[Fe(CN)_6]$ etc. i tinde către 5. Factorul i scade cu creşterea concentraţiei soluţiei, după cum se poate vedea de exemplu din următoarele date obţinute în cazul soluţiei apoase de KCl, la 20°C.

C, moli/l	0,001	0,01	0,1	0,5	1	2
i	1,968	1,941	1,855	1,780	1,747	1,731

Se numeşte *coeficient osmotic* f_0, raportul dintre valoarea i efectiv măsurată la o soluţie şi numărul maxim de ioni n_i pe care substanţa din soluţie, cu formula dată, i-ar putea forma la diluţie infinită:

$$f_0=\frac{i}{n_i}. \qquad (1\text{-}52)$$

Este evident faptul că la diluţie infinită $f_0=1$, deoarece $i=n_i$. Pentru soluţii de concentraţii finite însă, coeficientul osmotic are valori subunitare.

Exemplu

Să se calculeze coeficientul osmotic f_0 pentru soluţia de KCl 0,01 molală ($i=1{,}941$) şi 2 molală ($i=1{,}731$).

Rezolvare

Conform relaţiei (1-52), în primul caz, $f_0=\frac{1{,}941}{2}=0{,}9705$, iar în al doilea caz, $f_0=\frac{1{,}731}{2}=0{,}8655$.

Coeficientul osmotic f_0 reprezintă fracţiunea din cantitatea totală de substanţă dizolvată, care există în soluţia dată sub formă de ioni liberi, capabili să producă o scădere a presiunii de vapori, o urcare a punctului de fierbere, o scădere a punctului de solidificare sau o creştere a presiunii osmotice. O parte din ionii substanţei respective nu sînt deci disponibili pentru producerea acestor fenomene, fiind legaţi de ioni de semn contrar sub formă de perechi de ioni sau sub alte forme.

Utilizarea factorului van't Hoff i şi a coeficientului osmotic f_0 permite corectarea calculelor efectuate pentru soluţiile de electroliţi, de anumite concentraţii, în scopul stabilirii proprietăţilor reale ale acestora.

Scanned with OKEN Scanner

Exemple

1. Să se determine punctul de solidificare al unei soluții apoase de $MgCl_2$, de concentrație 0,1 molală, cunoscînd factorul van't Hoff al acesteia, $i=2,48$ și constanta crioscopică a apei $K_c=1,86$.

Rezolvare

Conform relației (1-40): $\Delta t_c=1,86 \cdot 0,1=0,186°C$ (teoretic)

Aplicînd relația (1-51): $\Delta' t_c=0,186 \cdot 2,48=0,461°C$ de unde $t_s=-0,461°C$.

2. Să se determine presiunea osmotică a soluției de concentrație 0,1n $ZnSO_4$ la 0°C, cunoscînd coeficientul osmotic al acesteia $f_0=0,7$.

Rezolvare

Soluția 0,1n $ZnSO_4$ are concentrația molară 0,05 m deoarece echiv.g $ZnSO_4=\frac{ZnSO_4}{2}$

Pe baza relației (1-48) se calculează presiunea osmotică aparentă:

$$\pi=0,05 \cdot 0,082 \cdot 273=1,12 \text{ at.}$$

Deoarece conform relației (1-52) $i=0,7 \cdot 2=1,4$, presiunea osmotică reală calculată cu ecuația (1-51) va fi:

$$\pi'=1,4 \cdot 1,12=1,568 \text{ at.}$$

Probleme propuse

1. Să se calculeze concentrația procentuală, molară, normală, titrul și fracțiile molare ale unei soluții NaOH 2,77 molală ($\rho=1,115$ g/ml).

2. Se dizolvă în apă cromat de sodiu, obținîndu-se o soluție cu densitatea $\rho=1,2$ kg/l care are fracția molară $x_{Na_2CrO_4}=0,0273$. Să se determine concentrația procentuală, molară, normală, molală și titrul soluției obținute.

3. Care este concentrația procentuală și molală a soluției de bicarbonat de sodiu saturată la 30°C? (v. solubilitatea în anexa II).

4. Să se determine cantitatea de clorură de potasiu care cristalizează prin răcirea la 10°C a 767 g soluție saturată la 90°C (v. solubilități în anexa II).

5. Să se determine cantitatea de soluție de sulfat de cupru saturată la 100°C, din care cristalizează 50 g $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ prin răcire la 0°C (v. solubilități în anexa II).

6. Să se determine cantitatea de apă necesară dizolvării a 574 g $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ la 80°C pentru a obține o soluție saturată de sulfat de zinc (v. solubilitatea în anexa II).

7. La ce temperatură devine saturată o soluție NH_4Cl 34% (v. curba de solubilitate în fig. 1.1).

8. La ce temperatură solubilitatea azotatului de calciu este aceeași cu solubilitatea iodurii de potasiu și să se determine această solubilitate (v. curbele de solubilitate în anexa II).

9. Să se determine cîți moli de acid clorhidric se degajă prin încălzirea a 800 g soluție saturată la 10°C, pentru aducerea acesteia la saturație la 50°C. Care sînt concentrațiile procentuale de masă ale celor două soluții saturate de HCl la 10°C și respectiv 50°C? (v. solubilități în anexa IV).

10. Cîți litri (c.n.) de hidrogen sulfurat sînt necesari pentru ca barbotați în 50 l soluție H_2S 0,2 n la 15°C, aceasta să devină saturată și să se determine molaritatea soluției obținute. Se va considera volumul apei egal cu cel al soluției (v. solubilitatea în anexa III).

Scanned with OKEN Scanner

11. Considerînd aerul cu compoziţia volumetrică: 78,09% N_2, 20,95% O_2, 0,93% Ar şi 0,03% CO_2, să se determine masa gazelor absorbite în 20 m^3 apă la 0°C şi 1 at. (Se dă solubilitatea argonului la 0°C egală cu 53 ml dizolvaţi în 1 l apă; pentru restul solubilităţilor v. anexa III).

12. Un volum de 2 l (c.n.) amestec gazos cu compoziţia volumetrică 80% CO, 15% CH_4 şi 5% C_2H_6 se aduce într-un sistem închis deasupra a 2 l apă la 30°C şi 2 at, avînd loc saturarea acesteia, apoi se efectuează o destindere la 1,2 at şi 5°C. Să se determine compoziţia volumetrică a amestecului gazos existent deasupra lichidului saturat la 30°C şi respectiv 5°C. Ce efect s-a produs în urma operaţiei de destindere, din punctul de vedere al variaţiei volumului amestecului gazos solubilizat? (v. solubilităţi în anexa III).

13. Se amestecă 10 kg soluţie NaOH 40,62% ($\rho^{15°}$=1,44 g/ml) cu 20 kg apă ($\rho^{15°}$ = =0,99912 g/ml), soluţia rezultată avînd densitatea $\rho^{15°}$=1,15 g/ml. Să se calculeze contracţia de volum care a avut loc.

14. Cu cîţi litri soluţie CH_3OH x% trebuie amestecate 400 kg soluţie CH_3OH 10% ($\rho^{15°}$=0,98241 g/ml) pentru a obţine 550 kg soluţie CH_3OH 34% ($\rho^{15°}$=0,94734 g/ml), cunoscînd că s-a produs o contracţie de volum de 13,754 l. Să se calculeze concentraţia procentuală de masă c% şi densitatea alcoolului metilic cerut.

15. Să se determine contracţia de volum care a avut loc la prepararea a 25 kg soluţie $(NH_4)_2SO_4$ 50% ($\rho^{20°}$=1,2825 g/ml); se dau densităţile $\rho^{20°}_{(NH_4)_2SO_4}$ = 1,769 g/ml şi $\rho^{29°}_{H_2O}$ = =0,99823 g/ml.

16. Să se calculeze căldura de dizolvare a azotatului de sodiu, cunoscînd că prin dizolvarea la 18°C a 17 g $NaNO_3$ în 2,7 kg apă se formează o soluţie avînd temperatura de 17,74°C şi căldura specifică 1 cal/g.grad. Să se compare valoarea ΔH_s determinată cu cea dată în anexa VI.

17. Să se calculeze cu cîte grade variază temperatura prin introducerea la 18°C a 6,93 kg acid oxalic cristalizat ($C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$) în 99 kg apă, soluţia obţinută avînd căldura specifică 0,946 cal/g · grad. (Căldura de dizolvare a $C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$ se va lua din anexa VI).

18. Se dizolvă 68,6 g H_2SO_4 în apă la 18°C, obţinîndu-se o soluţie cu concentraţia 2,66% H_2SO_4. Să se determine cu cîte grade a crescut temperatura soluţiei, cunoscînd căldura specifică a acesteia c=0,982 cal/g.grad (Căldura de dizolvare a H_2SO_4 se va lua din anexa VII).

19. Se dau 6,38 kg acid ortofosforic 84,48% H_3PO_4 care se diluează la 18°C cu apă, degajîndu-se 179,3 kcal. Care este masa apei adăugată şi concentraţia molală a soluţiei rezultată (Se vor folosi date din anexa VII).

20. Să se determine căldura de diluare ΔH_d a unei soluţii de clorură de sodiu de la concentraţia de 24,53% la concentraţia de 1,6% NaCl să se calculeze efectul termic produs, cunoscînd că prin diluare au rezultat 2,194 t soluţie şi cantitatea de apă (de 18°C) folosită la diluare. (Se vor folosi datele din anexa VIII).

21. Ce cantitate de clorură de magneziu cristalizată $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ s-a format prin combinarea clorurii de magneziu anhidre cu cantitatea de apă corespunzătoare, dacă s-au degajat 390,24 kcal? (Se vor folosi căldurile de dizolvare date în anexa VI).

22. Să se determine, care este căldura de hidratare ΔH_h a pirofosfatului de sodiu anhidru, dacă la formarea a 669 g cristalohidrat $Na_4P_2O_7 \cdot 10H_2O$ s-au degajat 35,4 kcal?

23. Să se determine căldura de dizolvare a sulfatului de cupru anhidru, cunoscînd că prin dizolvarea a 96 g $CuSO_4$ în apă la 18°C rezultă o soluţie cu concentraţia 1,1%, avînd temperatura de 19,01°C, şi căldura specifică de 0,99 cal/g.grad.

Scanned with OKEN Scanner

Care este variația de temperatură la obținerea unei soluții cu aceeași concentrație de 1,1 % $CuSO_4$, folosindu-se însă 100 g $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, cunoscînd căldura de dizolvare a acestuia, $\Delta H_s = +2{,}85$ kcal/mol și căldura specifică a soluției formată $c = 0{,}987$ kcal/g.grad.
Să se stabilească căldura de hidratare a $CuSO_4$.

24. Cîte kg de apă trebuie evaporate din 8 t soluție NaOH 14,6 % pentru a aduce concentrația hidroxidului la 37,6 % și care este masa soluției rezultate?

25. În cîte grame de apă trebuie dizolvate 76,16 g $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ pentru a obține o soluție CH_3COONa 17,22 %?

26. Ce cantitate de apă trebuie adăugată la 10 kg soluție glucoză ($C_6H_{12}O_6$) 9 % pentru a obține o soluție de concentrație 0,01 molală și care este masa soluției obținute?

27. Cîți mililitri soluție de zahăr ($C_{12}H_{22}O_{11}$) 1,1 molară și cîți mililitri de apă sînt necesari pentru a prepara 600 ml soluție cu titrul $T = 0{,}0627$ g/ml.

28. Se dispune de 2,4 l soluție HNO_3 10,2n ($\rho = 1{,}31$ g/ml). Care va fi concentrația procentuală a soluției rezultate prin adăugarea unei cantități de apă egală cu cea din soluția inițial dată?

29. În cîți mililitri apă trebuie să se dizolve 4,26 g anhidridă fosforică pentru a se obține o soluție H_3PO_4 12,25 %?

30. Să se calculeze cantitatea de anhidridă acetică necesară adăugării la 422 g soluție CH_3COOH 8,8m ($\rho = 1{,}055$ g/ml) pentru a se obține: a) acid acetic anhidru; b) acid acetic 87 % CH_3COOH.

31. Cîți mililitri soluție HCl 33,46 % ($\rho = 1{,}17$ g/ml) sînt necesari pentru a prepara: a) 100 ml soluție HCl 4m; b) 250 ml soluție HCl 8n; c) 1 kg soluție HCl 6 molală.

32. Se dispune de două soluții de carbonat de sodiu: una cu un conținut de 63,6 g/l iar cealaltă avînd titrul $T = 0{,}053$. Se cere: a) cîți litri din fiecare din cele două soluții sînt necesari pentru a prepara 10 l soluție Na_2CO_3 1,04n? b) cîte g de soluție H_2SO_4 58,8 % sînt necesare pentru a neutraliza 100 ml din soluția de Na_2CO_3 preparată.

33. Ce volume trebuie luate din două soluții de glucoză, una cu molaritatea de 0,8 iar cealaltă de 0,4, pentru a obține 2 l soluție cu molaritatea 0,5?

34. Prin amestecarea a x l soluție H_2SO_4 0,1m cu y l soluție H_2SO_4 1n se obține 1 l soluție H_2SO_4 0,36n. Să se determine valorile lui x și y.

35. Cîți litri de soluție HNO_3 20 % ($\rho = 1{,}119$ kg/l) și cîți litri de acid azotic 90 % HNO_3 ($\rho = 1{,}491$ kg/l) sînt necesari pentru a prepara 112 kg acid azotic 60 % HNO_3?

36. Cîte grame soluție H_2SO_4 4,66n ($\rho = 1{,}143$ kg/l) și cîte grame soluție H_2SO_4 40,8 molală sînt necesare pentru a prepara 2 l acid sulfuric 60 % H_2SO_4 ($\rho = 1{,}503$ kg/l)? Cîți mililitri soluție $Ba(OH)_2$ 0,8 m sînt necesari pentru a neutraliza 50 ml din soluția de acid sulfuric astfel preparată?

37. Cîte kilograme acid sulfuric 60 % H_2SO_4 și cîte kilograme SO_3 sînt necesare pentru a prepara 20 kg acid sulfuric 80 % H_2SO_4?

38. Cîte kilograme acid sulfuric 60 % H_2SO_4 și cîte kilograme oleum 20 % SO_3 sînt necesare pentru a prepara 16 kg acid sulfuric 71,125 % H_2SO_4?

39. Cîte kilograme acid sulfuric 60 % H_2SO_4 și cîte kilograme oleum 60 % SO_3 sînt necesare pentru a prepara 60 kg oleum 6 % SO_3?

40. Cîte kilograme acid sulfuric 60 % H_2SO_4 și cîte kilograme apă sînt necesare pentru a prepara 40 kg soluție H_2SO_4 2 molală?

Scanned with OKEN Scanner

41. Care este densitatea soluției 46,86% NaOH care are concentrația molară 17,57?

42. Cîte grame CaO sînt necesare pentru ca la tratarea cu 200 g acid acetic 96% CH_3COOH concentrația acestuia să se reducă la 90%?

43. Care este concentrația procentuală și molală a soluției alcaline formată prin introducerea a 31 g Na_2O în 1049 g apă?

44. Care este normalitatea soluției de H_3PO_4 dacă pentru neutralizarea a 250 ml sînt necesare: a) 240 g soluție NaOH 25%; b) 500 ml soluție $Ba(OH)_2$ 3n; c) 750 ml soluție KOH cu titrul 0,0224 g/ml; d) 290 g soluție NaOH 4 molală.

45. Se amestecă: 1840 g acid sulfuric 96% H_2SO_4, 200 g soluție H_2SO_4 20%, 400 g acid sulfuric 60% H_2SO_4 și 1 kg apă. Se cere: a) concentrația procentuală de masă a soluției obținute; b) dacă se precipită jumătate din cantitatea de acid sulfuric din soluția obținută cu soluție $Ba(OH)_2$ 25%, care va fi concentrația soluției acide rezultate și ce cantitate de apă trebuie evaporată pentru ca aceasta să-și dubleze concentrația?

46. Pentru neutralizarea a 150 ml soluție acidă 0,25n se consumă 50 ml soluție hidroxid alcalin de concentrație 30 g/l. Să se identifice hidroxidul alcalin.

47. Cîți mililitri soluție H_2SO_4 4,96n sînt necesari pentru a neutraliza: a) 60 g soluție KOH 6,63m (ρ=1,28 g/ml); b) 250 ml soluție Na_2SO_3 4% (ρ=1,0363 g/ml); c) 80 g soluție $Ba(OH)_2$ 1,26n (ρ=1,077 g/ml); d) 420 g soluție Na_2CO_3 cu titrul 0,05251 g/ml (ρ=1,05 g/ml); e) 500 ml soluție $KHCO_3$ 0,833 molală (ρ=1,0534 g/ml); f) 74,2 g soluție NaOH în care fracția molară x_{NaOH} =0,025.

48. Care este compoziția procentuală de masă a amestecului de pentan și hexan care are densitatea ρ_{am}=0,6422 g/ml? (se dau densitățile ρ_{pentan}=0,6263 g/ml, ρ_{hexan} =0,6638 g/ml). Să se calculeze fracțiile molare ale componenților.

49. Care este raportul volumetric de amestecare a unei soluții de acid sulfuric avînd titrul 0,1029 g/ml cu o soluție KOH 32% (ρ=1,31 kg/l) pentru a se obține o soluție neutră? Să se determine normalitatea soluției de sare formată.

50. Prin introducerea a 40 g amalgam de sodiu în 80 ml apă rezultă o soluție NaOH 0,09%. Să se calculeze conținutul procentual de sodiu în amalgam și volumul de soluție HCl 0,2n necesar neutralizării hidroxidului alcalin format.

51. Se amestecă 300 ml soluție HCl 10 m cu 2,5 l soluție $Ba(OH)_2$ 0,8n. Să se determine normalitatea soluției rezultate.

52. O soluție apoasă este în același timp de următoarele concentrații: 2,02 molală H_2SO_4, 1,23 molală HNO_3 și 10% HCl. Să se determine fracțiile molare ale celor trei acizi conținuți în soluția dată.

53. Cîte grame de sodiu sînt necesare pentru ca introduse în 4 kg soluție NaOH 10% să rezulte o soluție NaOH 20%?

54. Cîte grame soluție NaOH 40% sînt necesare pentru a neutraliza 355 g soluție HCl 6m (ρ=1,1 g/ml) și care este concentrația procentuală a soluției de sare rezultată ?

55. La mononitrarea benzenului cu amestec sulfonitric de concentrație 11,68% HNO_3 și 68,7% H_2SO_4 rezultă un acid epuizat cu concentrație 0,25% HNO_3 și 74,81% H_2SO_4. Ce cantități de acid azotic 98% HNO_3, acid sulfuric 96% H_2SO_4 și acid epuizat sînt necesare pentru a prepara 1 t amestec sulfonitric cu compoziția inițial dată?

56. Ce cantitate de soluție mixtă de concentrație 17,55% NaCl și 22,35% KCl este necesară pentru a reacționa cu 300 g acid sulfuric 98% H_2SO_4?

Scanned with OKEN Scanner

57. Cîte grame de soluție $CaCl_2$ 1,001 molală și cîte grame de soluție $CaCl_2$ 6,006 g sînt necesare pentru a prepara 240 g soluție $CaCl_2$ 3,861 molală și care este normalitatea soluției astfel obținută, cunoscîndu-i-se densitatea $\rho=1,2816$ g/ml?

58. Un volum de bioxid de carbon barbotat printr-o soluție NaOH 20% consumă 6 kg din aceasta, formîndu-se carbonat și bicarbonat de sodiu. În urma analizei soluției rezultate s-a stabilit că $m_{săruri}:m_{soluție}=95:344$. Să se determine numărul de moli de bioxid de carbon consumat și concentrațiile procentuale de masă ale sărurilor din soluție.

59. Un amestec gazos format din NO_2 și N_2O_5 se absoarbe în 801 kg apă, degajîndu-se 11,2 m^3 (c.n.) gaz. Cunoscînd că soluția rezultată are concentrația 25% HNO_3, să se stabilească compoziția procentuală volumetrică a amestecului gazos dat.

60. Se introduc 400 ml alcool etilic absolut în 19,61 apă, iar soluția rezultată se supune fermentației oxidative cu aer (în prezență de bacterium aceti) în scopul transformării alcoolului în acid acetic. Să se calculeze concentrația, în g/l, și concentrația molală a soluției de acid acetic format.

(Se dau densitățile substanțelor: $\rho_{C_2H_5OH}=0,79$ g/ml și $\rho_{CH_3COOH}=1,046$ g/ml).

61. Să se calculeze concentrația procentuală de masă a soluției formată prin introducerea a 1 kmol bioxid de carbon în 1 m^3 soluție NaOH 1,5 m ($\rho=1,057$ kg/l). Dacă peste soluția formată se mai adaugă încă 1 m^3 soluție NaOH 1,5 m, care va fi concentrația procentuală de masă a noii soluții rezultate?

62. O plăcuță de zinc cu masa de 26 g se introduce în 250 g soluție HCl 23,36%. După un timp se scoate plăcuța din soluția acidă, constatîndu-se că masa soluției a crescut cu 2,016%. Să se determine masa la care a ajuns plăcuța și compoziția soluției rezultate.

63. Se dau patru soluții ale aceleiași substanțe avînd concentrațiile procentuale de masă în raportul 1:3:5:7. Știind că prin amestecarea unor părți egale luate din fiecare din cele patru soluții rezultă o soluție de concentrație 20%, să se determine concentrațiile procentuale de masă ale soluțiilor date.

64. Se amestecă 395 g soluție 20% acid monosulfonic din seria benzenică cu 250 g soluție 11,2% hidroxid alcalin și se evaporă complet apa, reziduul uscat cîntărind 98 g. Să se identifice reactanții și să se stabilească concentrația molală a soluției rezultate prin amestecarea celor două soluții inițial date.

65. Care este presiunea de vapori a soluției 0,5 molală de zahăr în apă, la 25°C? (Presiunea de vapori a apei se va lua din anexa X).

66. Să se stabilească concentrația procentuală de masă a une isoluții de glicerină în alcool etilic, avînd presiunea de vapori la 0°C egală cu 10,675 mm Hg. (Presiunea de vapori a alcoolului etilic se va lua din anexa X).

67. O soluție 6,3% a unui hidroxiacid în eter etilic are presiunea de vapori de 275,571 mm Hg la 10°C. Să se determine masa moleculară a hidroxiacidului și să se identifice izomerii acestuia, cunoscîndu-i-se compoziția în părți de masă C:H:O=6:1:8. (Presiunea de vapori a eterului etilic se va lua din anexa X).

68. Care este presiunea de vapori a soluției 5% fosfor alb (P_4) în cloroform, la 50°C? (Presiunea de vapori a cloroformului se va lua din anexa X).

69. Prin dizolvarea a 9,57 g acid diacarboxilic nesaturat, cu formula brută CHO, în 126 g apă, rezultă o soluție a cărei presiune de vapori este de 751,043 mm Hg, la 100°C. Să se determine masa moleculară a acidului și să se stabilească identitatea acestuia (Presiunea de vapori a apei se va lua din anexa X).

Scanned with OKEN Scanner

70. În cîte grame de clorbenzen trebuie dizolvate 4,46 g 1-aminoantrachinonă (cu formula moleculară $C_{14}H_9O_2N$) astfel ca soluția rezultată să aibă presiunea de vapori de 712,414 mm Hg, la 130°C. (Presiunea de vapori a clorbenzenului se va lua din anexa X).

71. Să se stabilească din cîți atomi este formată molecula de sulf, dacă prin dizolvarea a 8,8 g din acesta în 60,8 g sulfură de carbon rezultă o soluție care la 28°C are presiunea de vapori egală cu 382,812 mm Hg. (Presiunea de vapori a sulfurii de carbon la 28°C este de 400 mm Hg).

72. Să se stabilească cîte grame de 2,4-diclorfenol (cu formula moleculară $C_6H_4Cl_2O$) trebuie dizolvate în 77 g tetraclorură de carbon, pentru ca soluția rezultată să aibă presiunea de vapori de 504,355 mm Hg, la 65°C. (Presiunea de vapori a tetraclorurii de carbon se va lua din anexa X).

73. Să se calculeze punctul de fierbere al unei soluții de metilnaftalină ($C_{11}H_{10}$) în eter dietilic (t_f°=34,6°C; K_e=2,11) avînd concentrația 0,4 molală.

74. Să se calculeze punctul de solidificare al unei soluții obținută prin dizolvarea a 14,24 g antracen ($C_{14}H_{10}$) în 140 g naftalină (t_s°=80°C; K_c=7).

75. Care este concentrația procentuală de masă a unei soluții de anilină în benzen (t_f°=80,2°C; K_e=2,57) care fierbe la 81°C?

76. În ce raport de mase trebuie amestecat ciclohexanul (t_s°=6,4°C; K_c=20,2) cu alcool metilic pentru ca soluția rezultată să se solidifice la —3,7°C?

77. Care este raportul volumetric de amestecare a apei cu alcool etilic pentru ca soluția obținută să se solidifice la —11°C? Se dau: constanta crioscopică a apei, K_c=1,86 și densitatea alcoolului etilic, ρ=0,79 g/ml.

78. O soluție de glucoză ($C_6H_{12}O_6$) în camfor ($C_{10}H_{16}O$), avînd masa de 17 g și compoziția molară glucoză: camfor=1:10, se solidifică la 150°C. Să se calculeze constanta crioscopică a camforului, cunoscînd punctul de solidificare al acestuia t_s°=176,3°C.

79. La cîte grame de benzen trebuie adăugate 6,9 g toluen (C_7H_8) pentru a se produce o urcare a punctului de fierbere al benzenului egală cu 0,771°? (Se dă constanta ebulioscopică a benzenului K_e=2,57). La ce temperatură se va solidifica soluția preparată, cunoscînd punctul de solidificare al benzenului t_s°=5,49°C și constanta lui crioscopică K_c=5,12?

80. Se dau două soluții de glicerină ($C_3H_8O_3$), una (*A*) 13,8% în apă iar cealaltă (*B*) 7,36% în alcool etilic. La care dintre cele două soluții urcarea punctului de fierbere este mai mare? Ce concentrații molale trebuie să aibă fiecare din cele două soluții pentru ca urcarea punctului de fierbere să fie aceeași și anume egală cu 1,04°? (Se dau constantele ebulioscopice K_{H_2O}=0,52 și $K_{C_2H_5OH}$=1,15).

81. Prin dizolvarea a 3,1 g fosfor alb în 50 g cloroform (K_e=3,88) punctul de fierbere al acestuia crește cu 1,94°C. Să se stabilească din cîți atomi este alcătuită molecula de fosfor alb?

82. O soluție 20% zahăr în apă (K_e=0,52; K_c=1,86) fierbe la 100,38°C. Care este masa moleculară a zahărului și la ce temperatură se va solidifica soluția dată?

83. O cantitate de 11,6 g substanță organică, care conține un număr egal de atomi de carbon, hidrogen și oxigen în moleculă, se dizolvă în 100 g alcool etilic, soluția rezultată avînd un punct de fierbere t_f=80,62°C. Să se calculeze masa moleculară a substanței și pe baza acesteia să se identifice compusu lrespectiv (Se dau pentru alcoolul etilic K_e=1,15 și t_f°=78,32°C).

Scanned with OKEN Scanner

84. O soluție obținută prin dizolvarea a 9,3 g alcool dihidroxilic saturat în 90 g apă (K_c=1,86) are punctul de solidificare t_s=—3,1°C. Să se calculeze masa moleculară a alcoolului și să se identifice alcoolul respectiv.

85. Prin dizolvarea a 10,24 g sulf (S_8) în 46 g sulfură de carbon (K_c=2,3) se obține o soluție care fierbe la 48,3°C. Să se determine care este punctul de fierbere al sulfurii de carbon?

86. Să se stabilească formula hidrocarburii care conține 94,38%°C în moleculă, cunoscînd că prin dizolvarea a 2,64 g din această substanță în 300 g benzen rezultă o soluție care se solidifică la 5,237°C (Se dau pentru benzen: K_c=5,12 și t_s°=5,49°C).

87. Să se identifice amina primară alifatică a cărei soluție 13,5% în apă (K_c=1,86) se solidifică la t_s=—6,45°C.

88. Să se identifice cicloalcanul, cu compoziția elementară C:H=6,66:1, cunoscînd că prin amestecarea a 35,19 g din acesta cu 1 l ciclohexan rezultă o soluție care se solidifică la —0,22°C. (Se dau pentru ciclohexan: t_s°=6,4°C, K_c=20,2 și ρ=0,778 kg/l).

89. Care este presiunea osmotică a unei soluții de glucoză în apă, avînd concentrația 0,08 m, la 20°C?

90. La temperatura de 25°C, presiunea osmotică a unei soluții de uree (CH_4ON_2) în apă are valoarea de 2,04 at. Să se calculeze titrul soluției.

91. O substanță organică se dizolvă în alcool etilic, obținîndu-se o soluție de concentrație 10 g/l a cărei presiune osmotică, la 30°C, este egală cu 2,3 at. Se cere masa moleculară a substanței și formula moleculară a acesteia, știind că este un fenol din seria benzenului.

92. Cîte grame de anilină ($C_6H_5NH_2$) sînt conținute în 110 ml soluție apoasă, dacă presiunea osmotică a acesteia este egală cu 0,68 at, la 10°C?

93. Se dau două soluții apoase, la aceeași temperatură: soluția *A*, de zahăr ($C_{12}H_{22}O_{11}$), cu concentrația 3% (ρ=1,00991 g/ml) și soluția *B*, de glucoză ($C_6H_{12}O_6$), cu concentrația 2% (ρ=1,0058 g/ml). Care dintre cele două soluții are presiunea osmotică mai mare și de cîte ori?

94. O soluție apoasă cu concentrația 7,37 g/l, care conține dizolvată o substanță cu formula brută $C_3H_7O_2$, are la 25°C presiunea osmotică egală cu 1,2 at. Să se stabilească formula moleculară și structurală a substanței, știind că 15 g din această substanță provin din trimerizarea în apă a 13,2 g compus cu formula moleculară generală $C_nH_{2n}O$.

95. Se amestecă volume egale din două soluții ale aceleiași substanțe (neelectrolit), de aceeași temperatură, una *A* de concentrație 0,08 molară, avînd presiunea osmotică egală cu 1,85 at, iar cealaltă *B* de concentrație 0,064 molară. Să se calculeze la ce temperatură presiunea osmotică a soluției rezultate este cu 10% mai mare decît presiunea osmotică a soluției *B*.

96. Să se calculeze presiunea de vapori a unei soluții apoase de NaOH de concentrație 2,7%, cunoscînd factorul van't Hoff al acesteia, i=1,8.

97. Să se calculeze factorul van't Hoff și coeficientul osmotic al unei soluții apoase de KOH, de concentrație 0,15 molală, cunoscînd că se solidifică la t_s=—0,519°C.

98. Prin dizolvarea a 32 g $Al_2(SO_4)_3$ în 100 ml apă se obține o soluție care are punctul de solidificare t_s=—4,46°C. Să se calculeze coeficientul osmotic al soluției obținute.

99. Să se calculeze presiunea osmotică la 25°C a unei soluții apoase de ferricianură de potasiu ($K_3[Fe(CN)_6]$), cunoscînd că are titrul T=$5 \cdot 10^{-4}$ g/ml și admițînd cu coeficient osmotic f_0=1.

Scanned with OKEN Scanner

100. Să se calculeze punctul de solidificare al unei soluții apoase care conține 12,65 g amestec format din NaCl: $MgCl_2$=20:1 (molar) la 100 g apă, cunoscînd coeficienții osmotici, pentru NaCl f_0=0,85, iar pentru $MgCl_2$ f_0=0,826 și constanta crioscopică a apei K_c=1,86.

1.6. APLICAȚII DE CALCUL PRIVIND STABILIREA COMPOZIȚIEI AMESTECURILOR DE SUBSTANȚE ȘI A PURITĂȚII SUBSTANȚELOR

Amestecurile[1] sînt sisteme în care raportul dintre componentele care le alcătuiesc poate lua orice valori. De aceea, la rezolvarea problemelor *pentru determinarea compoziției unui amestec, implicat în transformări chimice* trebuie avută în vedere *scrierea separată a reacției chimice pentru fiecare componentă în parte.*

Exemple

1. O cantitate de 22,8 g amestec de hidroxid de sodiu și hidroxid de potasiu consumă pentru neutralizare completă un volum de 250 ml soluție HCl 1,64 m. Să se stabilească compoziția amestecului de hidroxizi dat, în raport molar, în raport de mase și în procente de masă.

Rezolvare

$NaOH+HCl \longrightarrow NaCl+H_2O$

$KOH+HCl \longrightarrow KCl+H_2O$

x=nr. moli NaOH (M=40) și
y=nr. moli KOH (M=56)

$$n_{HCl}=\frac{250\cdot 1{,}64}{1\,000}=0{,}41 \text{ moli}$$

$$\begin{cases} 40x+56y=22{,}8 \\ x+y=0{,}41 \end{cases} \quad \begin{array}{l} x=0{,}01 \\ y=0{,}4 \end{array}$$

Deci compoziția amestecului de hidroxizi este: NaOH:KOH=1:40 (molar); NaOH:KOH=1:56 (în părți) și respectiv 1,754 % NaOH și 98,246 % KOH.

2. Prin „oxidarea" (dehidrogenarea) unui amestec de alcool etilic și acetaldehidă masa amestecului seade cu a% (rezultă numai acetaldehidă), iar prin reducerea aceluiași amestec (la alcool etilic) masa acestuia crește cu 0,5 a%. Să se stabilească raportul molar al componentelor din amestec și valoarea parametrului a.

Rezolvare

x=nr. moli CH_3CH_2OH (M=46) și y=nr. moli CH_3CHO (M=44)

La „oxidare" (dehidrogenare):

$CH_3CH_2OH+[O] \longrightarrow CH_3CHO+H_2O$

$CH_3CHO \longrightarrow CH_3CHO$

La reducere:

$CH_3CH_2OH \longrightarrow CH_3CH_2OH$

$CH_3CHO+H_2 \longrightarrow CH_3CH_2OH$

$$\begin{cases} 46x+44y-\dfrac{(46x+44y)\,a}{100}=44(x+y) & \cdot 1 \\ 46x+44y+\dfrac{(46x+44y)\,0{,}5a}{100}=46(x+y) & \cdot 2 \end{cases}$$

$$46x+44y+92x+88y=44x+44y+92x+92y$$

De unde $2x=4y$, deci $x:y=2:1$

[1] Diferite probleme cu amestecuri de substanțe în stare gazoasă au fost prezentate și în capitolele anterioare.

Scanned with OKEN Scanner

Dînd valori lui x și y, de exemplu $x=2$ și $y=1$ într-una din ecuațiile de mai sus, se obține valoarea parametrului $a=2{,}941$.

Compoziția amestecurilor de substanțe se poate determina și pe baza unor *date obținute la analiza acestora*:

Exemple

1. Un amestec format din monoclorbenzen și diclorbenzen conține 45% clor. Să se stabilească compoziția procentuală de masă a amestecului.

Rezolvare

$x=$ g C_6H_5Cl ($M=112{,}5$) și $y=$ g $C_6H_4Cl_2$ ($M=147$)

$$\begin{cases} x+y=100 \\ 35{,}5\cdot\dfrac{x}{112{,}5}+71\cdot\dfrac{x}{147}=45 \end{cases}$$

Rezultă: $x=19{,}7\%$ C_6H_5Cl și $y=80{,}3\%$ $C_6H_4Cl_2$

2. La analiza a 15,85 g amestec de $ZnCl_2$ și $ZnBr_2$ s-a stabilit că acesta conține 45,11% zinc. Să se stabilească masele clorurilor și raportul molar al acestora din amestecul respectiv.

Rezolvare

$x=$nr. moli $ZnCl_2$ ($M=136$) și $y=$nr. moli $ZnBr_2$ ($M=225$)

$$\begin{cases} 136x+225y=15{,}85 \\ 65x+65y=15{,}85\dfrac{45{,}11}{100} \end{cases}$$

$x=0{,}1$; $y=0{,}01$. Deci $ZnCl_2 : ZnBr_2=10:1$ (molar)

$m_{ZnCl_2}=13{,}6$ g; $m_{ZnBr_2}=2{,}25$ g.

3. O plăcuță de fier cu masa de 20 g se introduce într-o soluție de sulfat de cupru. Să se stabilească compoziția plăcuței în momentul în care masa acesteia a crescut cu 0,016 g.

Rezolvare

Metoda I: $Fe+CuSO_4 \rightarrow Cu+FeSO_4$

$56\text{g} \ldots\ldots 64\text{g} \ldots \Delta m_{cr}=64-56=8\text{g}$

$x \ldots\ldots y \ldots \Delta m_{cr}=0{,}016\text{g}$

$x=0{,}112$ g Fe (detașate de pe plăcuță) $y=0{,}128$ g Cu (depus pe plăcuță).

Metoda II:

$x=$g Fe detașate de pe plăcuță și $y=$g Cu depuse pe plăcuță

$$\begin{cases} (20-x)+y=20{,}16 \\ y=\dfrac{64x}{56} \end{cases}$$

$x=0{,}112$ g Fe

$y=0{,}128$ g Cu

Compoziția plăcii: $\%\,Fe=\dfrac{20-0{,}112}{20{,}016}\cdot 100=99{,}36$ $\%\,Cu=\dfrac{0{,}128}{20{,}016}\cdot 100=0{,}64$.

Puritatea substanțelor se stabilește, de asemenea, pe bază de date obținute la analiza acestora sau în urma unor transformări la care acestea sînt supuse.

Scanned with OKEN Scanner

Exemple

1. O cantitate de 2,275 g etilamină umedă este supusă dozării prin metoda tratării cu nitrit de sodiu în prezență de acid acetic glacial, azotul degajat măsurînd 1,202 l la 20°C și 1 at. Să se stabilească concentrația în amină pură a probei analizate.

Rezolvare

$$CH_3CH_2NH_2 + NaNO_2 + CH_3COOH \rightarrow CH_3CH_2OH + CH_3COONa + H_2O + N_2\uparrow$$

$$M_{CH_3CH_2NH_2} = 45 \quad V_0 = \frac{V}{T} T_0 = \frac{1{,}202}{293} \cdot 273 = 1{,}12\ l\ N_2(c.n.) \ldots 0{,}05\ moli\ N_2$$

$$0{,}05\ moli\ N_2 \ldots 0{,}05\ moli\ CH_3CH_2NH_2 \ldots 0{,}05 \cdot 45 = 2{,}25\ g\ CH_3CH_2NH_2;$$

$$\frac{2{,}25}{2{,}275} \cdot 100 = 98{,}9\%\ CH_3CH_2NH_2.$$

2. Prin descompunerea termică totală a 25 g clorat de potasiu, impurificat cu substanțe minerale stabile la temperatură ridicată, se formează un reziduu uscat care cîntărește 15,4 g. Să se stabilească puritatea probei de clorat și compoziția, în g, a reziduului format.

Rezolvare

$$KClO_3 \xrightarrow{t^\circ} KCl + 3/2\ O_2\uparrow$$

122,5 g ..... 74,5 g ..... 48 g O_2

x ..... y ..... 25—15,4 = 9,6 g O_2

$x = 24{,}5$ g $KClO_3$ $\quad y = 14{,}9$ g KCl

Puritatea cloratului: $\frac{24{,}5}{25} \cdot 100 = 98\%$.

Compoziția reziduului: 14,9 g KCl și 15,4—14,9 = 0,5 g impurități.

Probleme propuse

1. Un amestec de $CaCO_3$ și $NaHCO_3$ cu masa de 368 g degajă prin calcinare un volum gazos egal cu 89,6 l (c.n.). Să se stabilească compoziția procentuală de masă a amestecului inițial de săruri și a reziduului format prin calcinare.

2. Un amestec de benzen și toluen conține 8% hidrogen. Care este compoziția procentuală de masă în hidrocarburi a amestecului?

3. Masa unei plăcuțe de aluminiu de 25 g crește cu 22,8 mg prin introducere în soluție de sulfat feros. Cu cît ar crește masa plăcuței dacă s-ar detașa aceeași cantitate de aluminiu, însă prin introducerea acesteia în soluție de sulfat feric? Care este compoziția procentuală de masă a plăcuței în ambele cazuri?

4. Masa unui amestec de oxid feros și oxid feric crește prin oxidare cu a%, iar prin reducere totală scade cu $14a$%. Să se stabilească raportul molar al celor doi oxizi în amestec, valoarea parametrului a și masa ferului format prin reducere în cazul în care $a = 10{,}2$.

5. Un amestec de cloruri cristalizate are următoarea compoziție molară: 40% $MgCl_2 \cdot 6\ H_2O$, 40% $CaCl_2 \cdot 6\ H_2O$ și 20% $FeCl_3 \cdot 6\ H_2O$. Să se exprime compoziția procentuală de masă în cloruri anhidre și apă a amestecului dat.

Scanned with OKEN Scanner

6. Care este compoziția procentuală de masă a amestecului de tetralină și decalină rezultat prin hidrogenarea catalitică a 51,2 kg de naftalină, dacă consumul de hidrogen este de 31,36 m^3 (c.n.)?

7. Un amestec de clorură de metil și clorură de etil conține a% clor. Care va fi compoziția în grame a amestecului celor doi compuși cloruraţi și între ce limite variază a pentru ca problema să fie reală?

8. Se supun calcinării 600 kg calcar care conține 20% impurități (stabile la temperatură). Care va fi compoziția procentuală de masă a reziduului solid în momentul în care masa acestuia este de 450,4 kg?

9. Să se stabilească compoziția procentuală de masă a amestecului de Na_2SO_4 și K_2SO_4 rezultat prin tratarea cu H_2SO_4 a amestecului de hidroxizi aflați în raportul de mase NaOH : : KOH=2 : 1.

10. Prin monosulfonarea completă a unei soluții de naftalină în benzen masa acesteia crește cu 256 kg. Dacă aceeași soluție se răcește, va depune prin cristalizare 25% din naftalină, masa soluției reducîndu-se la 271,2 kg. Să se stabilească compoziția în kmoli a soluției inițial date.

11. Să se stabilească compoziția în grame a 29,44 g reziduu uscat format prin descompunerea termică a 32 g permanganat de potasiu care conține 1,25% impurități minerale stabile la temperatură.

12. Care este compoziția în moli a unui amestec format din CH_3NH_2 și $(CH_3)_2NH$ care tratat în soluție apoasă de acid clorhidric cu $NaNO_2$ consumă 14,49 g din acesta, degajîndu-se 4,48 l (c.n.) N_2?

13. Să se stabilească compoziția în grame a amestecului de acetonă și metiletilcetonă care consumă pentru ardere 12,04 l (c.n.) O_2, producînd bioxid de carbon și 7,2 kg H_2O.

14. Să se stabilească compoziția în moli a 3,36 l (c.n.) amestec gazos, format din vapori de sulfură de carbon și oxid de carbon, cunoscînd că prin arderea lui completă cu cantitatea echivalentă de aer rezultă un volum gazos care măsoară 16,8 l (c.n.).

15. Un volum de 8,96 l (c.n.) amestec de H_2 și O_2 este supus arderii, rezultînd în urma consumării complete a unuia din cei doi componenți un volum egal cu 7,84 l (c.n.). Să se stabilească compoziția în grame a amestecului inițial supus arderii (discuție) și compoziția în moli a amestecului rezultat în urma arderii?

16. O cantitate de 7,2 g amestec format din cupru și oxid cupric consumă 15 g acid sulfuric 98% H_2SO_4. Să se stabilească compoziția în părți a amestecului dat.

17. Prin tratarea cu soluție de acid clorhidric a 12,3 g amestec format din zinc și sulfură de zinc se degajă un volum gazos egal cu 3,446 l, măsurat la 27°C și 1 at. Să se stabilească compoziția amestecului dat prin raportul molar al componentelor.

18. Pentru precipitarea ionului de clor din 6,345 g amestec format din $MgCl_2$, $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ și $Mg(NO_3)_2 \cdot 6\ H_2O$ s-au consumat 255,1 g soluție $AgNO_3$ de concentrație 0,12 molală. Să se stabilească concentrația amestecului dat, exprimată prin raportul molar al compnentelor, masa precipitatului format și concentrația procentuală de masă a soluției rezultată în urma reacției de precipitare care a avut loc, cunoscînd că prin evaporarea acesteia, după filtrarea precipitatului, se obțin 7,68 g $Mg(NO_3)_2 \cdot 6\ H_2O$.

19. O cantitate de 50 g amestec de carbură de calciu și carbură de aluminiu care conține 8,48% impurități inerte și insolubile se introduce în 730 g soluție HCl 25%, masa amestecului rezultat fiind egală cu 764,14 g. Să se stabilească raportul molar al celor două carburi din amestecul inițial dat și compoziția procentuală de masă a soluției rezultate.

Scanned with OKEN Scanner

20. Prin tratarea unui amestec de acid formic și acid oxalic, avînd masa de 20,4 g. cu 120 g acid sulfuric 96% H_2SO_4, rezultă un volum gazos de 10,08 l (c.n.). Se cere: a) compoziția procentuală de masă a amestecului celor doi acizi organici; b) compoziția procentuală volumetrică a amestecului gazos rezultat; c) concentrația acidului sulfuric după tratarea cu amestecul de acizi organici.

21. Care este procentul de clor pe care îl conține un amestec de diclorbenzen și triclorbenzen aflați în raportul molar $C_6H_4Cl_2 : C_6H_3Cl_3 = 9 : 1$?

22. Un precipitat umed de clorură de argint conține 56% apă și 1,01% impurități. Care va fi puritatea produsului uscat?

23. O soluție care conține 84,7 g NaBr și KI formează prin tratare cu exces de azotat de argint un precipitat care după filtrare, spălare cu apă și uscare cîntărește 141 g. Care este compoziția în moli a precipitatului format?

24. Care este procentul de impurități al unei probe de bicarbonat de sodiu, dacă în urma calcinării acestea reprezintă 10% din masa Na_2CO_3 rezultat?

25. O cantitate de 1,38 kg amestec de FeS și SiO_2 se supune prăjirii cu aer, masa acestuia ajungînd în final la 1,284 kg. Să se stabilească raportul molar al componentelor amestecului inițial și final, cunoscînd că masa SiO_2 este egală cu 6,25% din masa oxidului feric format.

26. Un amestec compus din $CH_3COONa \cdot 3\,H_2O$ și HCOONa, avînd masa egală cu 74,8 g, se dizolvă în 146 g apă, iar soluția obținută se tratează cu cantitatea echivalentă de HCl gazos. Cunoscînd că soluția nou formată are concentrația 18,72% NaCl, să se stabilească raportul molar al sărurilor din amestecul inițial dat.

27. Prin trecerea a 268,8 m^3 (c.n.) amestec de etenă și hidrogen peste un catalizator de nichel, la 150°C, rezultă un volum gazos egal cu 156,8 m^3 (c.n.), lipsit de etenă. Să se stabilească compoziția procentuală volumetrică a amestecului inițial dat.

28. O cantitate de 161,2 g amestec de $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$ și $FeSO_4 \cdot 7\,H_2O$ se dizolvă în 338,8 g apă, rezultînd o soluție a cărei concentrație în $CuSO_4$ este de 6,4%. Să se stabilească raportul molar al celor doi sulfați în amestecul dat.

1.7. CINETICĂ CHIMICĂ

Cinetica chimică studiază viteza de desfășurare a reacțiilor chimice în funcție de diferiți factori: concentrație, temperatură, prezența catalizatorilor etc.

Se tratează în continuare cele mai importante noțiuni legate de cinetică.

1.7.1. VITEZA DE REACȚIE

Viteza unei reacții chimice este definită cantitativ prin variația concentrației unei substanțe participante la reacție în unitatea de timp:

$$v = \pm \frac{dC}{d\tau} \qquad (1\text{-}53)$$

Viteza reacţiei fiind considerată întotdeauna o mărime pozitivă, în relaţia (1-53) se va utiliza semnul (+) pentru cazul în care derivata concentraţiei este pozitivă (C reprezentînd concentraţia unui produs al reacţiei), respectiv semnul (—) pentru cazul în care derivata concentraţiei este negativă (C reprezentînd în acest caz concentraţia unui reactant) (v. fig. 1.8).

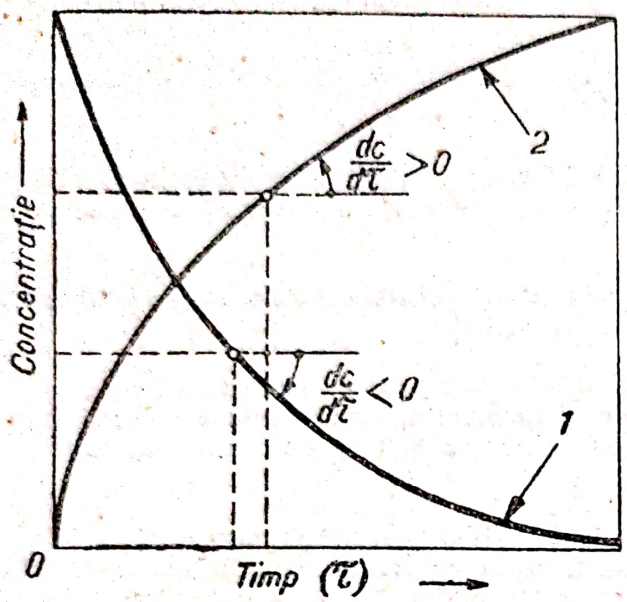


Fig. 1.8. Variaţia concentraţiei substanţelor participante la reacţie, în funcţie de timp:
1 — reactanţi; 2 — produşi de reacţie.

Mărimea vitezei de reacţie este dependentă de concentraţiile substanţelor care intră în reacţie (reactanţi). Pentru cazurile simple, se poate considera că la temperatură constantă viteza de reacţie este direct proporţională cu produsul concentraţiilor reactanţilor ridicate la puteri egale cu coeficienţii stoechiometrici ai acestora din ecuaţia reacţiei.

De exemplu, considerînd reacţia:

$$aA + bB \longleftarrow cC + dD \quad (1\text{-}54)$$

viteza acestei reacţii se va exprima prin relaţia:

$$v = kC_A^a C_B^b \quad (1\text{-}55)$$

În ecuaţiile de viteză se pot utiliza în locul concentraţiilor şi alte mărimi proporţionale cu acestea, cum ar fi presiunile parţiale ale reactanţilor pentru reacţiile în fază gazoasă. Din punct de vedere dimensional, viteza de reacţie se exprimă în

$$\frac{\text{unitate de masă reacţionată}}{\text{unitate de timp} \cdot \text{unitate de volum}},$$

uzual: $[\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot l^{-1}]$

1.7.2. ORDIN DE REACŢIE

Exponenţii a şi b în expresia vitezei de reacţie (1-55), se numesc *ordine parţiale de reacţie* în raport cu reactanţii A, respectiv B.

Ordinul global al unei reacţii este egal cu suma exponenţilor concentraţiilor din expresia vitezei de reacţie. De exemplu, relaţia (1-55) reprezintă viteza unei reacţii de ordin global $a+b$.

În general, exponenţii concentraţiilor reactanţilor din expresia vitezei de reacţie nu sînt egali cu coeficienţii corespunzători din ecuaţia reacţiei. Cu alte cuvinte, molecularitatea reacţiei (numărul total de molecule care intră

Scanned with OKEN Scanner

în reacție) nu este întotdeauna egală cu ordinul global al reacției. Se prezintă în continuare cîteva reacții chimice și expresiile vitezelor de reacție corespunzătoare:

Reacția chimică	Expresia vitezei de reacție	Ordinul reacției
$Br_2 \longrightarrow 2Br$	$v=k[Br_2]$	I
$C_6H_5CH_3 \xrightarrow{700°C} C_6H_5CH_2^{\bullet} + H^{\bullet}$	$v=k[C_6H_5CH_3]$	I
$I_2+H_2 \longrightarrow 2HI$	$v=k[I_2][H_2]$	II
$CH_3COOCH_3+NaOH \rightarrow CH_3COONa+CH_3OH$	$v=k[CH_3COOCH_3][NaOH]$	II
$2NO+O_2 \longrightarrow 2NO_2$	$v=k[NO]^2[O_2]$	III
$Cl_2+HCOOH \longrightarrow 2HCl+CO_2$	$v=k[Cl_2][HCOOH]$	II
$CH_3COCH_3+I_2 \longrightarrow CH_3COCH_2I+HI$	$v=k[CH_3COCH_3]$	I
$Cl_2C=CCl_2+Cl_2 \xrightarrow{(h\nu)} Cl_3C-CCl_3$	$v=k[Cl_2]^{3/2}$	3/2

În lucrarea de față, din considerente de simplitate, exponenții concentrațiilor din expresia vitezei de reacție vor fi luați egali cu coeficienții corespunzători ai reactanților din ecuația reacției [așa după cum s-a procedat la scrierea relației (1-55)].

17.3. CONSTANTA DE VITEZĂ

Coeficientul de proporționalitate k [din relația (1-55)] se numește constantă de viteză a reacției sau viteză specifică, întrucît $k=v$ atunci cînd $C_A=C_B=1$ mol/l.

Constanta de viteză, exprimă dependența de temperatură a vitezei de reacție. În majoritatea cazurilor viteza de reacție crește cu temperatura. Cînd temperatura crește cu 10°C, viteza de reacție crește în general de 2—3 ori. Se numește coeficient de temperatură al vitezei de reacție, raportul $\gamma=k_{t+10}/k_t$, în care k_t este constanta de viteză la t°C, iar k_{t+10} constanta de viteză la o temperatură mai înaltă cu 10°C.

Pe intervale nu prea mari de temperatură se poate admite că γ este constant; pe aceste intervale se deduce relația:

$$k_{t+n10}=\gamma^n \cdot k_t \qquad (1\text{-}56)$$

$$\left(\text{deoarece: } \frac{k_{t+10}}{k_t}=\gamma; \quad \frac{k_{t+20}}{k_{t+10}}=\gamma; \quad k_{t+2\cdot 10}=k_{t+10}\cdot\gamma=\gamma^2\cdot k_t, \text{ etc.}\right)$$

Cu ajutorul acestei relații, cunoscînd valoarea constantei de viteză la două temperaturi (nu prea îndepărtate) se poate calcula valoarea constantei de viteză la o altă temperatură (de preferință intermediară).

Exemple

1. Constanta de viteză a unei reacții la o anumită temperatură este egală cu 30 min^{-1}. Ce valoare are constanta de viteză, dacă temperatura crește cu 5°C, coeficientul de temperatură fiind egal cu 3,1?

Scanned with OKEN Scanner

Rezolvare

Se înlocuieşte $n=\frac{1}{2}$ în relaţia (1-56):

$$k_{t+5}=3{,}1^{1/2}\cdot 30\ \text{min}^{-1}=52{,}82\ \text{min}^{-1}$$

2. Din determinări cinetice s-a constatat că viteza de descompunere a unei substanţe în fază gazoasă creşte de 45 de ori atunci cînd temperatura se măreşte cu 40°C. De cîte ori ar creşte viteza de reacţie dacă temperatura s-ar mări numai cu 20°C? (În ambele cazuri se porneşte de la aceeaşi concentraţie iniţială a reactantului).

Rezolvare

Aplicînd relaţia (1-56), se calculează coeficientul de temperatură:

$$\frac{k_{t+4\cdot 10}}{k_t}=\gamma^4=45;\quad \text{rezultă: } \gamma=\sqrt[4]{45}=2{,}59.$$

Pentru o creştere de 20°C:

$$\frac{k_{t+2\cdot 10}}{k_t}=2{,}59^2=6{,}7.$$

Deci viteza de reacţie ar fi crescut de 6,7 ori.

Expresia constantei de viteză a reacţiilor chimice este dată de ecuaţia lui Arrhenius:

$$k=k_0e^{-E/RT} \qquad (1\text{-}57)$$

în care:

k_0 este factor de frecvenţă (factor preexponenţial);
E — energia de activare a reacţiei;
R — constanta gazelor ideale;
T — temperatura absolută;
e — baza logaritmilor naturali.

Factorul de frecvenţă k_0 este o măsură a frecvenţei ciocnirii moleculelor între ele. Pentru ca să reacţioneze, nu este însă suficient ca moleculele să se ciocnească între ele. Ele trebuie să dispună de o energie cinetică minimă, egală cu energia de activare E. Fracţiunea din numărul total de molecule care posedă o energie mai mare decît E este proporţională cu factorul $e^{-\frac{E}{RT}}$ (factorul lui Boltzmann).

Creşterea vitezei de reacţie cu temperatura se explică astfel prin creşterea energiei cinetice a moleculelor reactanţilor.

Din relaţia (1-57) se constată că viteza de reacţie este cu atît mai mare cu cît energia de activare este mai mică. La temperaturi obişnuite ($\approx$25°C) reacţiile cu $E<10$ kcal/mol sînt foarte rapide, iar cele cu $E>30$ kcal/mol sînt foarte lente.

1.7.4. DETERMINAREA PARAMETRILOR E ŞI k_0

Logaritmînd relaţia (1-57), se obţine o ecuaţie liniară:

$$\ln k=\ln k_0-\frac{E}{RT} \qquad (1\text{-}58)$$

Scanned with OKEN Scanner

Determinînd pe k la două temperaturi, T_1 și T_2, rezultă:

$$\ln k_1 = \ln k_0 - \frac{E}{RT_1} \quad \text{și} \quad \ln k_2 = \ln k_0 - \frac{E}{RT_2}$$

Din sistemul format de ultimele două ecuații, se deduc expresiile pentru calculul lui E și k_0:

$$E = \frac{R \cdot \ln \frac{k_2}{k_1}}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} \tag{1-59}$$

și

$$\ln k_0 = \frac{T_1 \cdot \ln k_1 - T_2 \cdot \ln k_2}{T_1 - T_2} \tag{1-60}$$

Cunoscînd valori ale constantei de viteză deduse experimental la cel puțin două temperaturi diferite, se poate utiliza și o metodă grafică de determinare a energiei de activare și a factorului de frecvență. Astfel, înscriind într-o diagramă $\ln k$ funcție de $1/T$, se obține o dreaptă a cărei pantă este egală cu $-E/R$.

În cazul în care nu se obține o dreaptă, k nu este constant, iar ecuația cinetică după care a fost calculat k nu este valabilă pentru reacția considerată.

Exemplu

Pentru reacția de descompunere termică a toluenului la presiuni reduse, s-au efectuat determinări ale constantei de viteză la diferite temperaturi, obținîndu-se rezultatele de mai jos

t[°C]]	650	700	750	780
k[h^{-1}]	0,042	0,36	2,55	7,5

Să se calculeze energia de activare și factorul de frecvență pentru această reacție.

Rezolvare

Metoda I

Înlocuind datele problemei în relațiile (1-59) și (1-60) rezultă:

$$E = \frac{2 \cdot \ln(2{,}55/0{,}042)}{\frac{1}{650+273} - \frac{1}{750+273}} = 77\,521 \text{ cal/mol (s-a luat } R = 2 \text{ cal/mol} \cdot °\text{K)}$$

$$\ln k_0 = \frac{923 \ln 0{,}042 - 1\,023 \ln 2{,}55}{923 - 1\,023} = 38{,}84.$$

rezultă:

$$k_0 = 7{,}35 \cdot 10^{11} \text{ h}^{-6}$$

Metoda II

Energia de activare se poate determina grafic construind dreapta $\ln k$ funcție de $1/T$ (fig. 1.9)

$\frac{1}{T} \cdot 10^3$	1,08	1,02	0,98	0,95
$\ln k$	—3,17	—1,02	0,94	2,01

* La rezolvarea problemelor care includ în enunț date experimentale se va ține seamă de faptul că acestea conțin mici erori, inerente metodelor de lucru folosite.

Scanned with OKEN Scanner

Din triunghiul ABC, se deduce coeficientul unghiular al dreptei obținute:

$$-\frac{E}{R}=\operatorname{tg}\alpha=\frac{BC}{AB}=\frac{2{,}01+3{,}17}{(0{,}95-1{,}08)10^{-3}}=-39{,}85\cdot 10^3$$

rezultă:

$$E=2\cdot 39{,}85\cdot 10^3 \text{ cal/mol}=79\,700 \text{ cal/mol}.$$

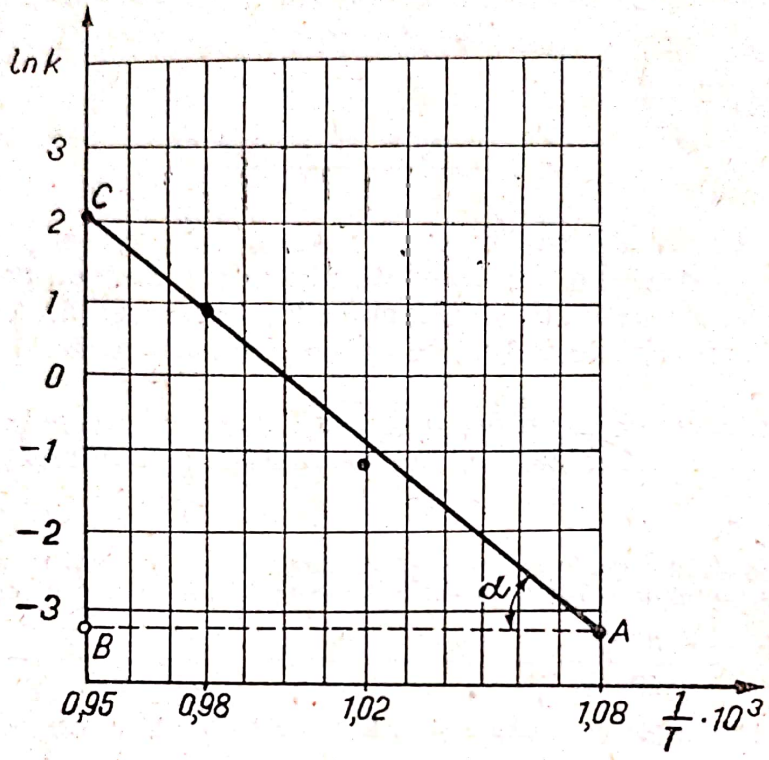


Fig. 1.9. Variația concentrației substanțelor participante la reacție, în funcție de timp:
1 — reactanți; *2* — produși de reacție.

Valoarea determinată grafic diferă doar cu $\frac{79\,700-77\,521}{77\,521}\cdot 100=2{,}8\%$ față de cea determinată algebric prin metoda I.

1.7.5. REACȚII CATALITICE

În afara concentrației reactanților și a temperaturii, un alt factor de care depinde viteza de reacție este prezența catalizatorilor.

Catalizatorul este o substanță care mărește viteza unei reacții, aceasta avînd loc și în absența lui, dar cu o viteză mai mică, uneori imperceptibilă. Prezența catalizatorului micșorează energia de activare a reacției, deci duce la creșterea constantei de viteză a acesteia.

În tabelul de mai jos, se prezintă pentru cîteva reacții, diminuarea energiei de activare, datorită prezenței catalizatorilor:

Reacția	Catalizator	Energia de activare, cal/mol	
		fără catalizator	în prezența catalizatorului
Descompunerea amoniacului	W	70 800	39 000
Descompunerea oxidului de azot	Pt	58 500	32 500
Descompunerea zaharoze în soluție de HCl	Invertază (enzimă)	25 600	9 400

Cu toate că participă la reacție, catalizatorii se regăsesc nealterați la sfîrșitul acesteia. Cataliza fiind în general specifică, nu se poate vorbi de catalizatori ca de o clasă de substanțe. Un catalizator foarte bun pentru o anumită reacție, poate să fie complet inactiv în altele.

Exemplu

Energia de activare a descompunerii necatalizate a apei oxigenate în soluție apoasă este de 18 kcal/mol. În prezența unui catalizator din platină coloidală, energia de activare a acestei reacții scade la 12 kcal/mol, iar în prezența catalazei (enzimă care se găsește în sînge și în țesuturile vii) energia de activare este de numai 5,5 kcal/mol. Presupunînd că au loc descompuneri la 27°C în aceleași condiții de concentrație, să se calculeze creșterea vitezei de reacție determinată de cei doi catalizatori, comparativ cu viteza descompunerii necatalizate.

Rezolvare

Se notează cu:

v_0 — viteza reacției necatalizată;

v_1 — viteza reacției catalizată de platină;

v_2 — viteza reacției catalizată de catalază.

Presupunînd că dependența de concentrație a vitezei de reacție în cele trei cazuri are aceeași expresie, din relațiile (1-55) și (1-57) rezultă:

$$\frac{v_1}{v_0} = \frac{e^{-E_1/RT}}{e^{-E_0/RT}} = e^{(E_0-E_1)/RT} \quad \text{și} \quad \frac{v_2}{v_0} = e^{(E_0-E_2)/RT}$$

unde E_0=18 kcal/mol, E_1=12 kcal/mol și E_2=5,5 kcal/mol.

Luînd pentru R valoarea 2 cal/mol · °K, rezultă:

$\frac{v_1}{v_0} = e^{\frac{18\,000-12\,000}{2\cdot 300}} = e^{10} \approx 22\,026$. Deci platina coloidă mărește viteza de reacție de descompunere a H_2O_2 de aproximativ 22 026 ori.

$\frac{v_2}{v_0} = e^{\frac{18\,000-5\,500}{2\cdot 300}} \approx 10^9$. Deci catalaza mărește viteza descompunerii H_2O_2, de aproximativ 10^9 ori.

1.7.6. MĂSURA DESFĂȘURĂRII UNEI REACȚII CHIMICE

Pentru a exprima măsura în care a avut loc o reacție chimică, se poate recurge la mărimi extensive cum este masa de reactant convertit, sau la mărimi intensive, cum este concentrația reactanților; adeseori în calculele inginerești se utilizează în locul concentrației, *conversia* reactanților.

Scanned with OKEN Scanner

Conversia unui reactant A se defineşte ca fiind fracţiunea din acel reactant, transformată în cursul reacţiei chimice. Notînd cu N_{A_0} şi N_A numărul iniţial de moli şi respectiv numărul de moli de reactant la un moment dat, conversia reactantului la acel moment se exprimă prin relaţia:

$$X_A = \frac{N_{A_0} - N_A}{N_{A_0}}. \tag{1-61}$$

Împărţind numărătorul şi numitorul la volumul amestecului de reacţie, se obţine dependenţa de concentraţii

$$X_A = \frac{C_{A_0} - C_A}{C_{A_0}}. \tag{1-62}$$

În cazul reacţiilor complexe, pentru caracterizarea desfăşurării acestora, intervin noţiunile de *selectivitate* şi de *randament*.

Selectivitatea reacţiei este raportul dintre cantitatea de reactant transformată în produs util şi cantitatea totală de reactant transformat.

Randamentul reacţiei este raportul dintre cantitatea de reactant transformată în produşi utili şi cantitatea de reactant alimentat (pus în situaţia să reacţioneze).

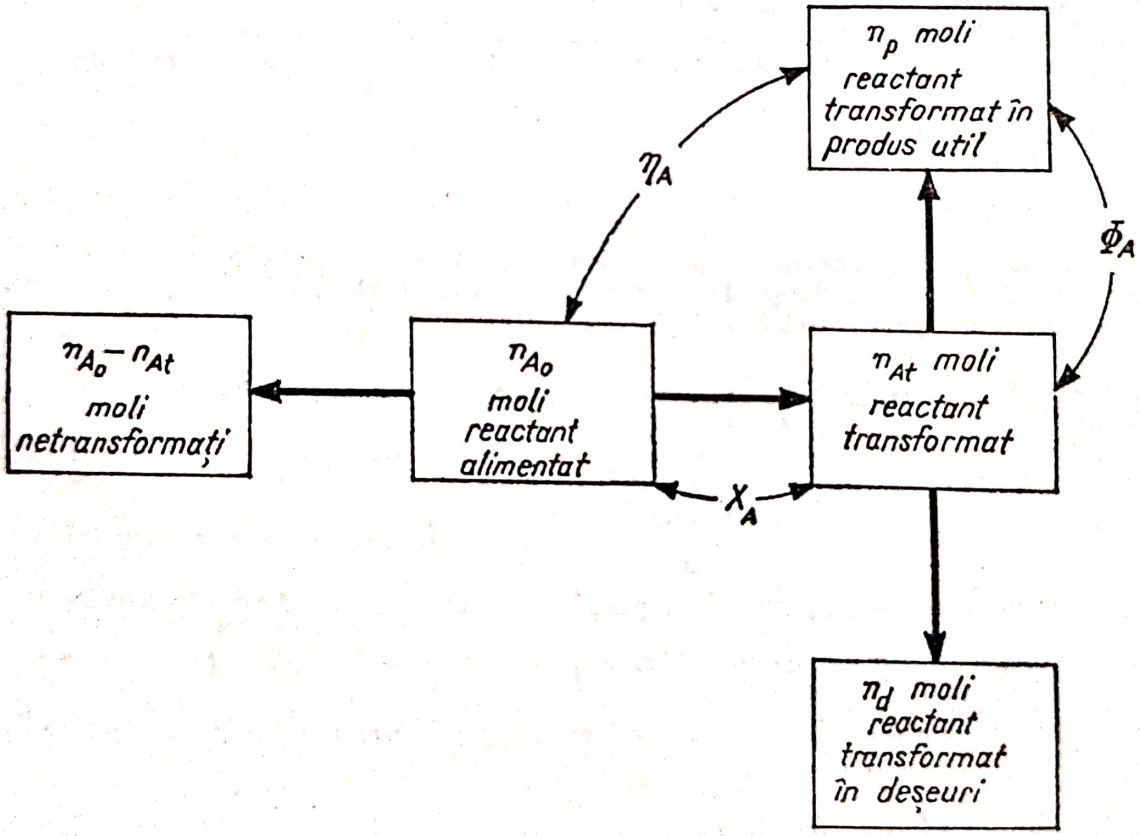


Fig. 1.10. Definirea conversiei, selectivităţii şi randamentului.

Pentru exemplificare, se consideră că într-un reactor chimic se alimentează n_{A_0} moli de reactant A, din care se transformă n_{At} moli, şi anume: n_p moli în produs valoros şi n_d moli în deşeuri (fig. 1.10).

Conversia reactantului: $X_A = \frac{n_{At}}{n_{A_0}}$. (1-63)

Scanned with OKEN Scanner

Selectivitatea: $\Phi_A = \frac{n_p}{n_{At}}$. (1-64)

Randamentul: $\eta_A = \frac{n_p}{n_{A_0}}$. (1-65)

Din relaţiile (1-63), (1-64) şi (1-65) se deduce corelaţia dintre conversie, selectivitate şi randament:

$$\eta_A = X_A \cdot \Phi_A. \quad (1\text{-}66)$$

Exemplu

În scopul obţinerii metadinitrobenzenului se nitrează benzenul în condiţii energice (amestec sulfonitric concentrat, temperatură ridicată). Alimentîndu-se în vasul de nitrare 30 moli de benzen, s-a obţinut următorul amestec de produşi de reacţie: 27,115 moli izomer *meta*, 1,856 moli izomer *orto*, 0,029 moli izomer *para*, 0,05 moli benzen netransformat şi o cantitate de produşi neidentificaţi (răşini). Să se calculeze conversia finală a benzenului în produşi, randamentul reacţiei şi selectivitatea în produs util (izomerul *meta*).

Rezolvare

Cantitatea iniţială n_{A_0}=30 moli benzen, a fost repartizată astfel:

n_p =27,115 moli transformaţi în izomer *meta*;

n_{d_1} = 1,856 moli transformaţi în izomer *orto*;

n_{d_2} = 0,029 moli transformaţi în izomer *para*;

n_{d_3} = 0,95 moli transformaţi în produşi neidentificaţi.

Cantitatea de benzen reacţionat:

$$n_t = n_p + n_{d_1} + n_{d_2} + n_{d_3} = 30 - 0{,}05 = 29{,}95 \text{ moli}$$

Conversia finală a benzenului în produşi [după relaţia (1-63)]:

$$X = \frac{30 - 0{,}05}{30} = 0{,}9983 \text{ (sau } 99{,}83\,\%)$$

Selectivitatea reacţiei în produs util, după relaţia (1-64):

$$\Phi = \frac{27{,}115}{29{,}95} = 0{,}9053 \text{ (sau } 90{,}53\,\%)$$

Randamentul reacţiei, după relaţia 1-65:

$$\eta = \frac{27{,}115}{30} = 0{,}9038 \text{ (sau } 90{,}38\,\%)$$

1.7.7. REACŢII DE ORDINUL I ŞI II

Prin combinarea relaţiilor (1-53) şi (1-55) se pot deduce prin integrare relaţii care exprimă evoluţia concentraţiei reactanţilor în funcţie de timp. Se vor exemplifica în continuare, cazurile reacţiilor de ordinul I şi II.

Reacţii de ordinul I. Se consideră reacţia de ordinul I: $A \rightarrow P$

Viteza acestei reacţii este dată de relaţia: $v = kC_A$

Scanned with OKEN Scanner

Din definiția vitezei de reacție se poate scrie:

$$\frac{dC_A}{d\tau} = kC_A. \tag{1-67}$$

Dimensiunea lui k este în acest caz inversă timpului $[k] = \text{timp}^{-1}$

Separînd variabilele și integrînd între C_{A_0} și C_A, respectiv între 0 și τ, ultima relație devine:

$$C_A = C_{A_0} e^{-k \cdot \tau} \tag{1-68}$$

sau:

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{C_{A_0}}{C_A}. \tag{1-69}$$

Pentru a utiliza în locul concentrației reactantului conversia acestuia, se va utiliza relația (1-62) sub forma:

$$C_A = C_{A_0}(1 - X_A) \tag{1-70}$$

care împreună cu relația (1-69) conduc la expresia:

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{1}{1 - X_A}. \tag{1-71}$$

Pentru a determina valoarea numerică a constantei k se pot folosi mai multe metode:

Metoda I (Metoda generală)

Se determină experimental concentrația reactantului la diferite intervale de timp. Din datele obținute, utilizînd relația (1-69), se determină valorile corespunzătoare ale constantei de viteză. Media aritmetică a acestor valori va reprezenta cel mai bine constanta de viteză.

Exemplu

La hidroliza unui compus organic halogenat, s-a determinat concentrația acestuia la diferiți timpi de reacție:

τ, min	0	6	12	18	36	48	60
conc., moli/l	0,0155	0,0144	0,0134	0,0124	0,0099	0,0086	0,0074

Cunoscînd că în timpul determinărilor s-a menținut o temperatură riguros constantă (prin termostatare), să se calculeze valoarea constantei de viteză, cunoscînd că reacția este de ordinul I.

Rezolvare

Se înlocuiesc datele problemei în relația (1-69), calculîndu-se valorile constantei de viteză la momentele respective de timp:

τ, min	6	12	18	36	48	60
$k \cdot 10^3$, min^{-1}	12,27	12,13	12,39	12,45	12,27	12,32

Valoarea medie rezultată: $k = 12{,}3 \cdot 10^{-3}$ min^{-1}.

Scanned with OKEN Scanner

Metoda II (Metoda determinării timpului de înjumătățire)

O proprietate caracteristică a reacțiilor de ordinul I este aceea că timpul în care reacționează o anumită fracțiune din cantitatea inițială de reactant este o constantă a reacției, independentă de concentrația inițială.

De obicei se determină timpul în care se consumă jumătate din cantitatea de reactant, numit *timp de înjumătățire* ($\tau_{1/2}$).

Înlocuind în relația (1-69), $C_A = C_{A_0/2}$, se obține:

$$k = \frac{\ln 2}{\tau_{1/2}} = \frac{0{,}693}{\tau_{1/2}} \qquad (1\text{-}72)$$

Cunoscînd deci timpul de înjumătățire, cu ajutorul relației (1-72) se poate calcula constanta de viteză.

Exemplu

Să se determine timpul de înjumătățire la 750°C, pentru reacția de descompunere termică a toluenului, cunoscînd constanta de viteză la această temperatură, $k = 2{,}55\ h^{-1}$.

Rezolvare

Înlocuind valoarea lui k în relația (1-72), se obține:

$$\tau_{1/2} = \frac{0{,}693}{k} = \frac{0{,}693}{2{,}55}\ h = 16{,}3\ min.$$

Metoda III (Metoda grafică)

Din relațiile (1-69) și (1-71) rezultă că reprezentînd grafic $\ln \frac{C_{A_0}}{C_A}$ sau $\ln \frac{1}{1-X_A}$, în funcție de timp, se obține o dreaptă dacă reacția este de ordinul întîi. Panta acestei drepte este egală cu constanta de viteză a reacției.

Exemplu

Pe baza datelor din exemplul de la metoda I (p. 84) să se calculeze valoarea constante de viteză a reacției prin metoda grafică.

Rezolvare

Se calculează valoarea expresiei $\ln \frac{C_{A_0}}{C_A}$ la diferiți timpi și se reprezintă grafic rezultate în funcție de timp.

τ, min	6	12	18	36	48	60
$10^2 \cdot \ln \frac{C_{A_0}}{C_A}$	7,36	14,50	22,31	44,83	58,90	73,94

Pe baza datelor din acest tabel se construiește dreapta din fig. (1.11):

Din triunghiul ABC rezultă panta dreptei: $\operatorname{tg}\alpha = \frac{30 \cdot 10^{-2}}{25} = 1{,}2 \cdot 10^{-2}$.

Deci: $k = 1{,}2 \cdot 10^{-2}\ min^{-1}$.

Scanned with OKEN Scanner

Reacţii de ordinul II. Se consideră reacţia de ordinul doi: $A+B \rightarrow P+R$ cu viteza de reacţie dată de relaţia: $v=kC_AC_B$.

Pentru început, se vor considera concentraţiile iniţiale ale lui A şi B egale: $C_{A_0}=C_{B_0}=C_0$

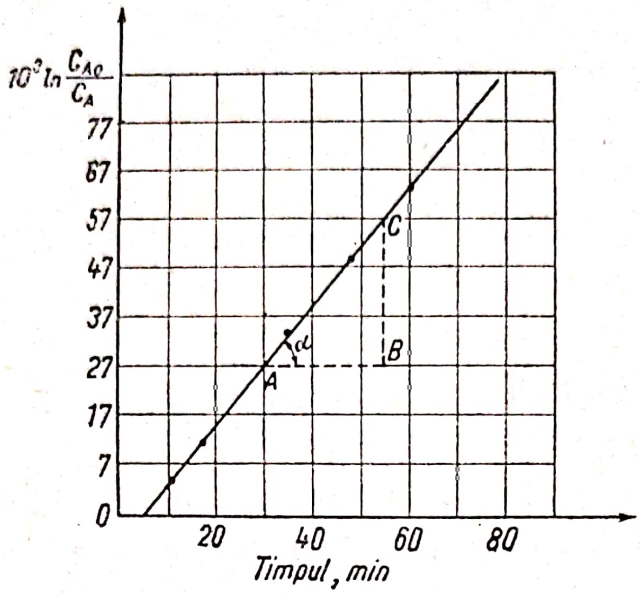


Fig. 1.11.

În consecinţă, dat fiind că substanţele A şi B reacţionează în raport molar 1 : 1, concentraţiile acestora în timp vor fi de asemenea egale:

$$C_A=C_B=C$$

deci:

$$-\frac{dC}{d\tau}=kC^2 \tag{1-73}$$

Integrînd între 0 şi τ, respectiv C_0 şi C, rezultă:

$$\frac{1}{C}-\frac{1}{C_0}=k\tau \tag{1-74}$$

sau

$$k=\frac{C_0-C}{C_0C\tau}. \tag{1-75}$$

Înlocuind concentraţia în funcţie de conversie (relaţia 1-70) rezultă:

$$k\tau=\frac{X}{C_0(1-X)} \tag{1-76}$$

În cazul în care $C_{A_0} \neq C_{B_0}$, cantitatea reacţionată din compusul A, fiind egală cu cea reacţionată din compusul B:

$$C_{B_0}-C_A=C_{B_0}-C_B$$

$$v=kC_AC_B=kC_A(C_{B_0}-C_{A_0}+C_A)$$

Scanned with OKEN Scanner

sau, exprimînd viteza de reacţie în raport cu reactantul A:

$$-\frac{dC_A}{d\tau} = kC_A(C_{B_0} - C_{A_0} + C_A), \text{ de unde:}$$

$$\frac{dC_A}{C_A(C_{B_0} - C_{A_0} + C_A)} = -kd\tau. \tag{1-77}$$

Pentru a putea integra primul termen, acesta se descompune într-o sumă de fracţii:

$$\frac{1}{C_A(C_{B_0} - C_{A_0} + C_A)} = \frac{u}{C_A} + \frac{z}{C_{B_0} - C_{A_0} + C_A} \tag{1-78}$$

sau

$$\frac{1}{C_A(C_{B_0} - C_{A_0} + C_A)} = \frac{(u+z)C_A + u(C_{B_0} - C_{A_0})}{C_A(C_{B_0} - C_{A_0} + C_A)} \tag{1-79}$$

Pentru ca fracţiile să fie echivalente trebuie ca numărătorii să fie identici. Întrucît $C_A \neq 0$ şi $C_{B_0} - C_{A_0} \neq 0 : u + z = 0$ şi $u(C_{B_0} - C_{A_0}) = 1$

Rezultă deci: $u = -z = \frac{1}{C_{B_0} - C_{A_0}}$

Din relaţiile (1-77) şi (1-79) rezultă:

$$\int_{C_{A_0}}^{C_A} \left(\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{B_0} - C_{A_0} + C_A} \right) dC_A = (C_{A_0} - C_{B_0})k \int_0^{\tau} d\tau$$

sau în final:

$$k = \frac{1}{\tau(C_{A_0} - C_{B_0})} \cdot \ln \left(\frac{C_{B_0}}{C_{A_0}} \cdot \frac{C_A}{C_{B_0} - C_{A_0} + C_A} \right). \tag{1-80}$$

Constanta de viteză de ordinul doi are dimensiunea fizică [concentraţie^{-1}. timp^{-1}]. Dacă se exprimă concentraţia în moli/l şi timpul în secunde, k are unitatea de măsură [$l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$].

Deci, spre deosebire de constanta de viteză a reacţiilor de ordinul întîi, constanta de viteză a reacţiilor de ordinul doi este dependentă de unităţile de măsură în care sînt exprimate concentraţiile.

Pentru determinarea constantei de viteză de ordinul doi se folosesc metode asemănătoare cu cele descrise anterior pentru constanta de viteză de ordinul I:

Metoda I (Metoda generală)

Aceasta constă în a determina concentraţia C_A la diferite intervale de timp, concentraţiile iniţiale C_{A_0} şi C_{B_0} fiind cunoscute. Se determină astfel valorile constantei de viteză corespunzătoare determinărilor în timp ale concentraţiei C_A, pe baza relaţiei (1-80), după care se calculează o medie a acestor valori.

Metoda II (Metoda determinării timpului de înjumătăţire)

Pentru cazul în care concentraţiile iniţiale ale reactanţilor sînt egale, se poate deduce din relaţia (1-75) expresia timpului de înjumătăţire:

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{kC_0}. \tag{1-81}$$

Scanned with OKEN Scanner

Cunoscînd concentrația inițială a unui reactant și timpul în care reacționează 50% din acesta, se poate deci determina valoarea constantei de viteză.

În mod asemănător, din relația (1-80) se poate determina expresia timpului de înjumătățire pentru cazul în care concentrațiile inițiale ale reactanților nu sînt egale. Din această expresie se poate determina în același mod valoarea constantei de viteză.

Metoda III (Metoda grafică)

Constă în reprezentarea grafică a expresiei $\ln\left(\frac{C_{B_0}}{C_{A_0}}\cdot\frac{C_A}{C_{B_0}-C_{A_0}+C_A}\right)$ în funcție de timp.

Se obține o dreaptă de pantă egală cu $(C_{A_0}-C_{B_0})k$, din care cunoscînd pe C_{A_0} și C_{B_0} se deduce valoarea constantei de viteză.

Exemplu

Reacția de saponificare a acetatului de etil

$$CH_3COOC_2H_5+NaOH\rightarrow CH_3COONa+C_2H_5OH$$

are loc conform unei cinetici de ordinul doi.

Se cere:

1) Cunoscînd constanta de viteză la o anumită temperatură, $k=0{,}42$ l.mol^{-1}.h^{-1} și concentrațiile inițiale ale esterului și hidroxidului, fiecare egală cu 16 moli/l, să se calculeze timpul necesar atingerii unei conversii a esterului de 36%.

2) Să se calculeze timpul necesar aceleiași conversii, în condițiile în care concentrația mițială a hidroxidului se mărește cu 40%. (Se consideră că temperatura în amîndouă cazurile este aceeași cu cea la care s-a determinat k).

Rezolvare

Înlocuind $X=0{,}36$ în relația (1-76), rezultă:

$$1)\ \tau=\frac{1}{k}\frac{X}{C_0(1-X)}=\frac{1}{0{,}42}\cdot\frac{0{,}36}{16\cdot 0{,}64}=0{,}084\ \text{h}\approx 5\ \text{min}$$

2) Înlocuind în relația (1-80):

$$C_{A_0}=16\ \text{moli/l};$$

$$C_{B_0}=16+0{,}4\cdot 16=22{,}4\ \text{moli/l};$$

$$C_A=C_{A_0}(1-X_A)=16(1-0{,}36)=10{,}24\ \text{moli/l};$$

$$\tau=\frac{1}{k(C_{A_0}-C_{B_0})}\ln\left(\frac{C_{B_0}}{C_{A_0}}\frac{C_A}{C_{B_0}-C_{A_0}+C_A}\right)=$$

$$=\frac{1}{0{,}42(16-22{,}4)}\cdot\ln\left(\frac{22{,}4}{16}\cdot\frac{10{,}24}{22{,}4+10{,}24-16}\right)=0{,}055\ \text{h}=3{,}3\ \text{min}.$$

În acest caz, întrucît concentrația reactantului B este mai mare decît la punctul 1), reacția decurge cu o viteză mai mare. În consecință, timpul necesar atingerii aceleiași conversii va fi mai mic.

Scanned with OKEN Scanner

1.7.8. DETERMINAREA ORDINULUI PARȚIAL DE REACȚIE

Dacă se amestecă reactantul de referință A cu *ceilalți reactanți în exces*, concentrația acestora din urmă poate fi considerată aproximativ constantă. În aceste condiții se poate determina ordinul parțial de reacție în raport cu reactantul A prin una din metodele expuse în continuare (se presupune că determinările se fac la temperatură constantă).

Metoda I (Metoda prin încercări)

Se determină concentrația reactantului A la diferite momente ale reacției: τ_1, τ_2, ... τ_n, rezultînd valorile $C_A^{(1)}$, $C_A^{(2)}$, ... $C_A^{(n)}$. În continuare se presupune că reacția este de ordinul I. Dacă această ipoteză este adevărată, prin înlocuirea concentrației C_A în relația (1-69) cu valorile $C_A^{(1)}$ ... $C_A^{(n)}$, vor rezulta valori aproximativ egale pentru constanta de viteză : $k^{(1)} \approx k^{(2)} \approx \approx \ldots \approx k^{(n)}$. În caz contrar, ordinul de reacție este diferit de unu și se încearcă în același mod dacă reacția este de ordinul doi [prin utilizarea relației (1—75)] sau superior (prin utilizarea unor expresii ale constantei de viteză corespunzătoare).

Exemple

1. În vederea determinării ordinului parțial de reacție în raport cu reactantul A a reacției chimice $aA + bB \rightarrow cC$, desfășurată în exces mare de reactant B, s-au făcut următoarele determinări ale concentrației reactantului A în timp (la temperatură constantă):

τ, min	0	1	2	3	4	5	6
C_A, moli/l	2	1	0,66	0,5	0,4	0,33	0,28

Să se determine ordinul parțial al acestei reacții, în raport cu reactantul A.

Rezolvare

Presupunînd că reacția este de ordinul I, se calculează constanta de viteză cu relația (1-69). Rezultatele sînt prezentate mai jos:

τ, min	1	2	3	4
k, min^{-1}	0,69	0,55	0,46	0,40

Din examinarea primelor patru valori obținute pentru constanta de viteză, se deduce că reacția nu este de ordinul I în raport cu reactantul A.

Se presupune atunci că ordinul parțial de reacție este 2.

Pentru verificare se calculează constanta de viteză, utilizînd relația (1-75). Rezultatele se prezintă mai jos:

τ, min	1	2	3	4	5	6
k, $mol \cdot l^{-1} \cdot min^{-1}$	0,5	0,51	0,5	0,5	0,51	0,51

Se observă că rezultă aproximativ aceeași valoare pentru k, ordinul parțial de reacție în raport cu reactantul A fiind deci egal cu 2.

Metoda II (*grafică*)

Utilizînd rezultate experimentale, se reprezintă grafic concentrația reactantului A în funcție de timp. Viteza de reacție v, la un moment oarecare, este egală cu coeficientul unghiular al tangentei dusă la această curbă în punctul corespunzător momentului ales.

Scanned with OKEN Scanner

Dacă reacţia este de ordinul a:

$$v = kC_A^a$$

$$\log v = a \cdot \log C_A + \log k$$

Reprezentînd grafic $\log v$, funcţie de $\log C_A$ se obţine o dreaptă de pantă a.

2. Să se rezolve prin metoda grafică exemplul prezentat anterior (la metoda prin încercări).

Rezolvare

Reprezentînd grafic concentraţia lui A în funcţie de timp, se obţine curba din fig. 1-12. Ducînd tangente la curbă în cîteva puncte şi calculînd coeficienţii unghiulari se obţin rezultatele de mai jos:

C_A, moli/l	0,33	0,4	0,5	0,66	1	1,5
$v = \frac{dC_A}{d\tau} = \operatorname{tg}\alpha$	0,058	0,081	0,125	0,23	0,5	1,12
$\log C_A$	—0,48	—0,40	—0,30	—0,18	0	0,18
$\log v$	—1,24	—1,09	—0,90	—0,63	—0,30	—0,05

Reprezentînd grafic $\log v$ în funcţie de $\log C_A$ rezultă o dreaptă de pantă $a=2$ (fig. 1.13). Deci, conform teoriei expuse, ordinul parţial de reacţie în raport cu reactantul A, este egal cu 2.

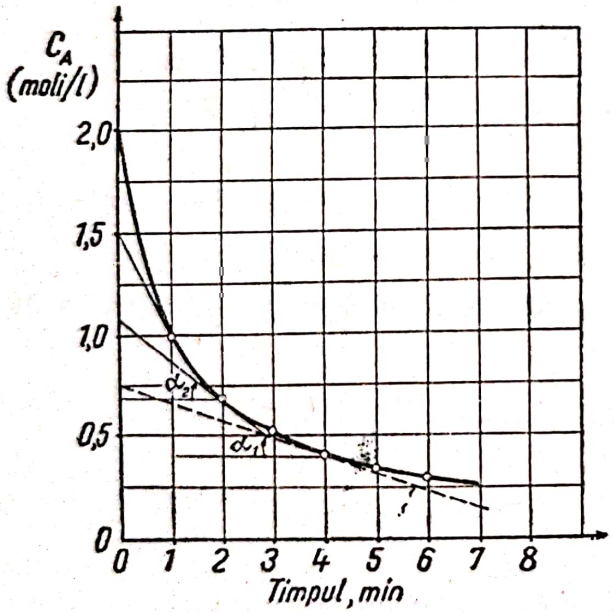


Fig. 1.12.

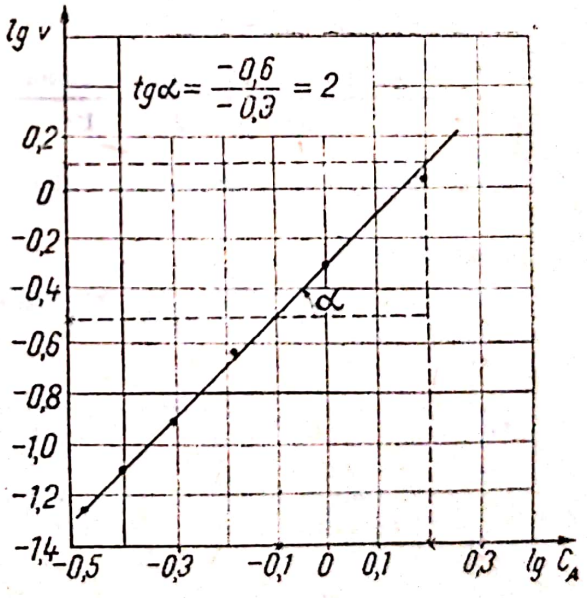


Fig. 1.13.

Exemple rezolvate

1. Într-o reacţie de ordinul I, concentraţia reactantului se reduce în 10 min cu 50%. Cu cît se va reduce concentraţia după 20 min? Dar după 30 min? Să se reprezinte grafic cazul în care concentraţia iniţială a reactantului este $C_0=10$ moli/l.

Rezolvare

La reacţiile de ordinul I timpul de înjumătăţire nedepinzînd de concentraţia iniţială a reactantului, după $\tau_{1/2}=10$ min concentraţia reactantului este $C_1 = \frac{C_0}{2}$. După alte 10 min

concentrația se reduce din nou la jumătate, deci $C_2 = \frac{C_1}{2} = \frac{C_0}{4}$. Astfel concentrația s-a redus în 20 min la 25% din cea inițială. După 30 min concentrația devine $C_3 = \frac{C_2}{2} = \frac{C_0}{8}$, deci 12,5% din cea inițială.

Reprezentînd grafic cazul în care $C_0 = 10$ moli/l, rezultă curba din fig. 1.14:

2. La hidroliza acetatului de metil cu hidroxid alcalin, la 26°C, se pornește cu concentrații de ester și hidroxid egale cu $5 \cdot 10^{-3}$ moli/l. Să se calculeze viteza de reacție inițială, viteza de reacție după 30 min și să se compare cele două valori ale vitezei știind că: a) reacția este de ordinul doi; b) concentrația esterului după 4 min de reacție este de $3{,}6 \cdot 10^{-3}$ moli/l.

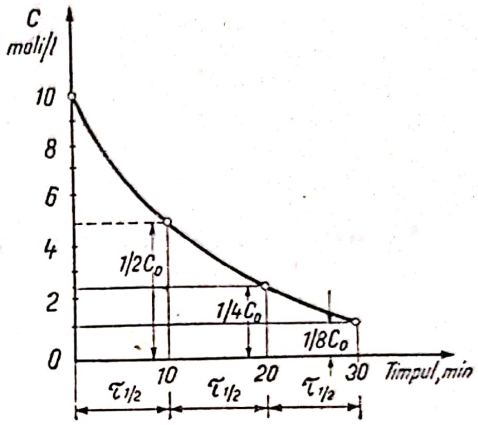


Fig. 1.14.

Rezolvare

Pentru a calcula viteza de reacție, este necesară cunoașterea constantei de viteză. În acest scop se utilizează relația (1-75):

$$k = \frac{1}{\tau} \frac{C_0 - C}{C_0 C} = \frac{1}{4} \cdot \frac{5 \cdot 10^{-3} - 3{,}6 \cdot 10^{-3}}{5 \cdot 10^{-3} \cdot 3{,}6 \cdot 10^{-3}} = 19{,}41 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

Viteza inițială a reacției:

$$v_0 = 19{,}4 \cdot 0{,}005 \cdot 0{,}005 = 4{,}85 \cdot 10^{-4} \text{ moli/l} \cdot \text{min}.$$

Pentru a calcula viteza de reacție după 30 min, se calculează concentrația C pe care o va avea fiecare reactant la acest moment.

Din relația (1-74), rezultă:

$$C = \frac{C_0}{1 + k\tau \cdot C_0} = \frac{5 \cdot 10^{-3}}{1 + 19{,}4 \cdot 30 \cdot 5 \cdot 10^{3}} = 1{,}28 \cdot 10^{-3} \text{ moli/l}$$

$$v = kC^2 = 19{,}4 \cdot 1{,}28^2 \cdot 10^{-6} = 3{,}18 \cdot 10^{-5} \text{ moli/l} \cdot \text{min}.$$

$$\frac{v_0}{v} = \frac{4{,}85 \cdot 10^{-4}}{3{,}18 \cdot 10^{-5}} = 15{,}25$$

Deci viteza de reacție a scăzut după 30 min de 15,25 ori.

3. La ce raport molar între azot și hidrogen viteza reacției chimice de sinteză a amoniacului va fi maximă, independent de condițiile de reacție?

Rezolvare

$$3\,H_2 + N_2 \longrightarrow 2\,NH_3$$

Viteza de reacție este dată de expresia:

$$v = kC_{H_2}^3 \cdot C_{N_2}$$

Înlocuind concentrațiile hidrogenului și azotului cu fracțiile molare ale acestora în amestec, x și respectiv y, se obține:

$v = k_1 x^3 y$ (k_1 fiind valoarea constantei de viteză în noile unități de concentrație).

Întrucît $x + y = 1$ (amestecul de sinteză conținînd doar H_2 și N_2), rezultă:

$$v = k_1 x^3 (1 - x)$$

Se determină fracția molară x, pentru care v este maxim, punînd condiția ca derivata $\frac{dv}{dx}$ să se anuleze:

$$\frac{d}{dx}[k_1x^3(1-x)]=0$$

$$3x^2(1-x)-x^3=0$$

sau

$$x^2=0$$

$$3(1-x)-x=0 \text{ de unde } x=\frac{3}{4}$$

$$y=1-\frac{3}{4}=\frac{1}{4}$$

Raportul azot: hidrogen, care corespunde vitezei de reacție maxime:

$$\frac{y}{x}=\frac{\frac{1}{4}}{\frac{3}{4}}=\frac{1}{3}$$

4. Eterul metilic se descompune în fază gazoasă, într-un recipient închis, la temperatură constantă, după o cinetică de ordinul I:

$$(CH_3)_2O \longrightarrow CH_4+H_2+CO$$

Se cere:

1) Cunoscînd că după 51,8 min de reacție conversia eterului este 0,75, să se calculeze valoarea constantei de viteză la temperatura de lucru.

2) Să se calculeze presiunea din recipient, după un timp de reacție de 8 min, știind că la timpul de înjumătățire a concentrației inițiale presiunea din recipient este de 800 mm Hg și că inițial, în recipient, se găsește eter pur.

Rezolvare

Se notează:

X — conversia eterului la un moment oarecare τ;
n_0 — numărul inițial de moli de eter din recipient;
T_0 = 273°K;
V_m — volumul molar în condiții normale (22,4 l);
p_0 — presiunea atmosferică (760 mm Hg);
p_i — presiunea inițială din recipient, în mm Hg;
p_τ — presiunea din recipient la timpul de reacție τ, în mm Hg;
V_0 — volumul recipientului [l];
V — volumul care l-ar ocupa în condiții normale amestecul gazos din recipient, după timpul de reacție τ, în l;
T — temperatura de lucru, în °K.

1) Utilizînd relația (1-71), rezultă:

$$k=\frac{1}{51,8}\ln\frac{1}{1-0,75}=2,67\cdot10^{-2}\cdot\text{min}^{-1}$$

2) După un timp de reacție τ, reactanții și produșii se găsesc în următoarele cantități în recipient:

$$(CH_3)_2O \longrightarrow CH_4+H_2+CO \quad \text{Total moli amestec:}$$

$$n_0(1-X) \qquad n_0X \quad n_0X \quad n_0X \qquad n_0(1+2X)$$

Scanned with OKEN Scanner

Pentru a urmări evoluția presiunii din reactor în timp, se calculează raportul p_τ/p_i:

$$V_\tau = n_0(1+2X)V_m$$

Se aplică legea generală a gazelor [relația (1-16)]:

$$\frac{p_0 V_\tau}{T_0} = \frac{p_\tau V_0}{T};$$

sau

$$p_0 n_0(1+2X)V_m = p_\tau V_0 \frac{T_0}{T}$$

de unde:

$$p_\tau = \frac{p_0 n_0(1+2X)V_m T}{V_0 T_0} \qquad (1\text{-}82)$$

Aplicînd din nou legea generală a gazelor:

$$\frac{p_0 n_0 V_m}{T_0} = \frac{p_i V_0}{T}, \quad \text{de unde} \quad p_i = \frac{p_0 n_0 V_m T}{V_0 T_0} \qquad (1\text{-}83)$$

Din relațiile (1-82) și (1-83) rezultă:

$$\frac{p_\tau}{p_i} = 1+2X \qquad (1\text{-}84)$$

Pentru a calcula presiunea din recipient după 8 min, utilizînd relația (1-84), este necesară deci cunoașterea presiunii inițiale și a conversiei.

Presiunea inițială se calculează, cunoscînd că la timpul de înjumătățire (cînd $X=0{,}5$) presiunea din recipient este 800 mm Hg:

$$\frac{800}{p_i} = 1+2\cdot 0{,}5 \quad \text{deci } p_i = 400 \text{ mm Hg}$$

Conversia după 8 min, se calculează din relația (1-71), utilizînd valoarea constantei de viteză calculată la punctul 1):

$$2{,}67\cdot 10^{-2} = \frac{1}{8}\ln\frac{1}{1-X}$$

Rezolvînd această ecuație, rezultă $X=0{,}192$.

Înlocuind în relația (1-84), $X=0{,}192$ și $p_i=400$ mm Hg, rezultă:

$$p_\tau = 400(1+2\cdot 0{,}192) = 553{,}6 \text{ mm Hg}$$

5. O hidrocarbură gazoasă A se descompune la temperatură constantă și volum constant în doi compuși gazoși B și C:

$$A \longrightarrow B+C$$

Măsurîndu-se presiunea amestecului de reacție la diferite momente, s-au obținut rezultatele prezentate în tabelul de mai jos:

τ, s	0	20	40	60	80
p, at	1,00	1,17	1,31	1,43	1,53

Să se arate că reacția decurge după o cinetică de ordinu I și să se determine constanta de viteză.

Scanned with OKEN Scanner

Rezolvare

Utilizînd notaţiile de la problema precedentă şi urmînd acelaşi raţionament, se deduce raportul dintre presiunea amestecului de reacţie la un moment oarecare τ şi cea iniţială:

$$\frac{p_\tau}{p_i} = 1 + X \tag{1-85}$$

Înlocuind valoarea conversiei obţinută din relaţia (1-85), în relaţia (1-71) se obţine:

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{p_i}{2p_i - p_\tau} \tag{1-86}$$

Înlocuind în această relaţie datele experimentale, rezultă următoarele valori pentru constanta de viteză:

τ, s	20	40	60	80
k, s^{-1}	$9{,}32 \cdot 10^{-3}$	$9{,}27 \cdot 10^{-3}$	$9{,}36 \cdot 10^{-3}$	$9{,}43 \cdot 10^{-3}$

Rezultînd aproximativ aceeaş valoare pentru constanta de viteză, se poate considera că reacţia este de ordinul I; valoarea medie rezultată este: $k = 9{,}32 \cdot 10^{-3}\ s^{-1}$.

6. Reacţia de dimerizare a butadienei în fază gazoasă:

$$2\ C_4H_{6(g)} \longrightarrow C_8H_{12(g)}$$

are loc într-un vas închis, la 326°C. Pentru studiul reacţiei s-a măsurat presiunea totală din vas la diferiţi timpi de reacţie. Rezultatele sînt prezentate în tabelul de mai jos:

τ, min	0	10	20	35	50	75	100
p, mm Hg	632	591	557	522	497	466	446

Se cere:

1) Să se traseze curba evoluţiei presiunii parţiale p_D a dimerului C_8H_{12} din amestecul gazos în funcţie de timp şi să se deducă timpul în care dimerizează 50% din cantitatea iniţială de butadienă;

2) Să se determine dacă reacţia este de ordinul I sau II.

Rezolvare

1) Notînd cu n_0 numărul iniţial de moli de butadienă şi X conversia acesteia la un moment oarecare τ, numărul de moli din fiecare component şi numărul total de moli din amestec la timpul τ sînt daţi de expresiile:

$$2\ C_4H_6 \longrightarrow C_8H_{12};\quad \text{amestec gazos}$$

$$n_0(1-X) \qquad n_0\frac{X}{2} \qquad n_0\left(1-\frac{X}{2}\right)$$

Notînd cu p, presiunea totală la timpul τ şi cu p_0 presiunea la momentul $\tau = 0$ se obţine (v. ex. 4, p. 93)

$$\frac{p}{p_0} = 1 - \frac{X}{2} \tag{1-87}$$

Presiunea parţială a dimerului:

$$p_D = p\frac{\frac{X}{2}}{1-\frac{X}{2}} = p\frac{X}{2-X} \tag{1-88}$$

Scanned with OKEN Scanner

Eliminînd pe X din ultimele două relaţii, rezultă:

$$p_D = p_0 - p$$

Cunoscînd din datele problemei evoluţia presiunii totale p în timp, din ultima relaţie se poate deduce evoluţia presiunii parţiale p_D:

τ, min	0	10	20	35	50	75	100
p_D, mm Hg	0	41	75	110	135	166	186

Reprezentînd grafic, rezultă curba din fig. 1.15.

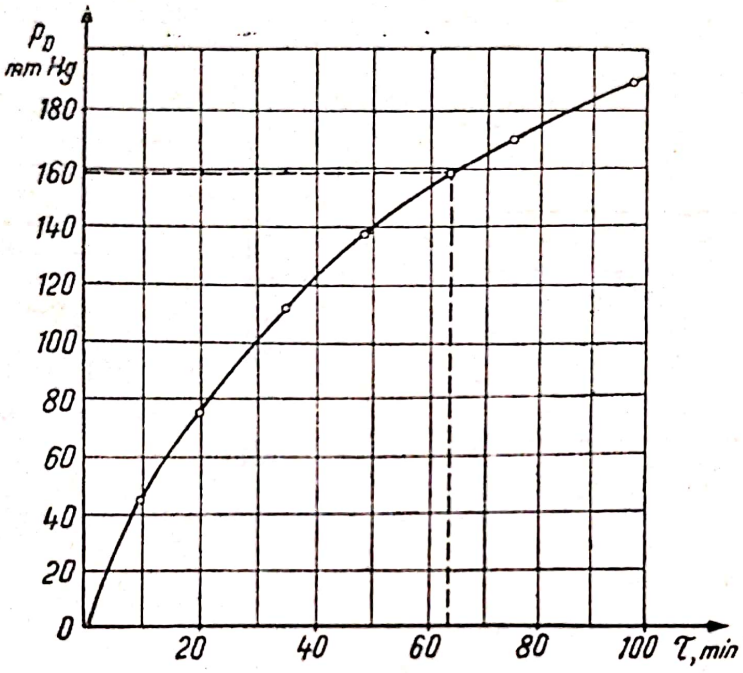


Fig. 1.15.

Pentru a deduce din graficul obţinut timpul în care dimerizează 50% din cantitatea iniţială de reactant, se calculează presiunea parţială corespunzătoare conversiei $X=0{,}5$ din relaţiile (1-87) şi (1-88):

$$p_D = p_0\left(1-\frac{X}{2}\right)\frac{X}{2-X} = 632\left(1-\frac{0{,}5}{2}\right)\frac{0{,}5}{2-0{,}5} = 158 \text{ mm Hg.}$$

Din graficul $p_D=f(\tau)$, rezultă $\tau=67$ min.

2) Din relaţia (1-83), rezultă: $X=\dfrac{2(p_0-p)}{p_0}$.

Înlocuind în relaţiile caracteristice cineticii reacţiilor de ordinul I şi II (1-69) şi respectiv (1-75) rezultă: a) pentru reacţiile de ordinul I: $\ln\dfrac{p_0}{2p-p_0}=k\tau$; b) pentru reacţiile de ordinul II: $\dfrac{2(p_0-p)}{2p-p_0}=kC_0\tau$.

Dacă reacția este de ordinul I, prin reprezentarea grafică a expresiei $\ln \frac{p_0}{2p-p_0}$ în funcție de timp, se obține o dreaptă (fig. 1.16). În mod asemănător, prin reprezentarea grafică a expresiei $\frac{2(p_0-p)}{2p-p_0}$ se obține o dreaptă, în cazul în care reacția este de ordinul II (fig. 1.17).

τ, min	10	20	35	50	75	100
$\ln \frac{p_0}{2p-p_0}$	0,139	0,27	0,428	0,557	0,745	0,888
$\frac{2(p_0-p)}{2p-p_0}$	0,149	0,311	0,534	0,746	1,10	1,43

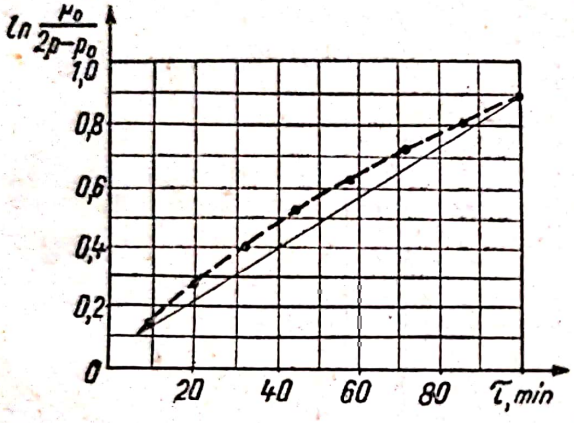


Fig. 1.16.

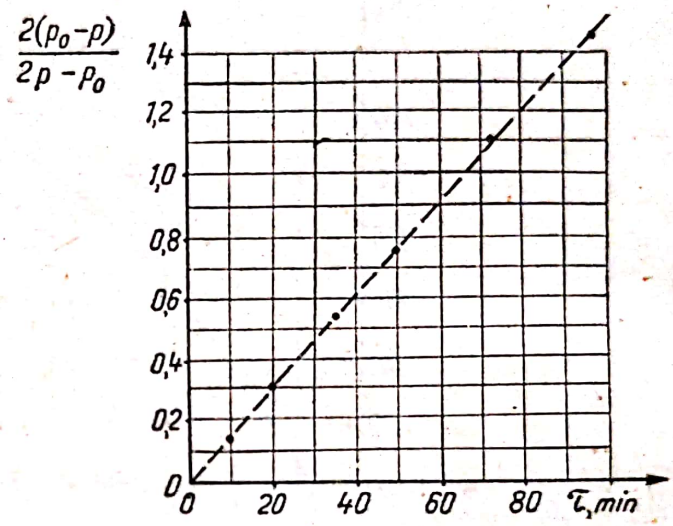


Fig. 1.17.

Reacția este deci, de ordinul II.

7. Într-un reactor chimic, în paralel cu reacția principală

$$A \longrightarrow R; \qquad k_1 = 9{,}5 \cdot 10^{-2}\ \text{min}^{-1}$$

are loc reacția secundară:

$$A \longrightarrow S; \qquad k_2 = 4{,}75 \cdot 10^{-3}\ \text{min}^{-1}$$

Cunoscînd că ambele reacții sînt de ordinul I, să se calculeze selectivitatea reacției în produs valoros R.

Rezolvare

Vitezele de formare a compușilor R și S:

$$\frac{dC_R}{d\tau} = k_1 C_A \tag{1-89}$$

$$\frac{dC_S}{d\tau} = k_2 C_A \tag{1-90}$$

Viteza de transformare a reactantului A va fi egală cu suma acestor două viteze:

$$C_{A_0} X_A = C_R + C_S \tag{1-91}$$

Raportînd relaţiile (1-89) şi (1-90), rezultă:

$$\frac{dC_R}{dC_S} = \frac{k_1}{k_2} \text{ sau } \int_{R_{R_0}}^{C_R} k_2 dC_R = \int_{C_{S_0}}^{C_S} k_1 dC_S$$

Întrucît concentraţiile iniţiale de compuşi R şi S sînt nule ($C_{R_0}=0$; $C_{S_0}=0$):

$$\frac{C_R}{C_S} = \frac{k_1}{k_2} \tag{1-92}$$

Rezolvînd sistemul format din ecuaţiile (1-91) şi (1-92) se obţine:

$$C_R = \frac{C_{A_0} X_A}{1 + \frac{k_2}{k_1}}$$

Selectivitatea reacţiei, va fi:

$$\Phi = \frac{\frac{C_{A_0} X_A}{1 + \frac{k_2}{k_1}}}{C_{A_0} X_A} = \frac{1}{1 + \frac{k_2}{k_1}} = 0{,}95$$

Selectivitatea nu depinde în acest caz de concentraţia reactantului.

8. Se consideră reacţia:

$$mA + nB \rightarrow \text{produşi}$$

Determinînd timpul de înjumătăţire pentru diferite concentraţii iniţiale (la temperatură constantă), s-au obţinut rezultatele prezentate mai jos:

$\tau_{1/2}$, s	20	40	20	80
C_{A_0}, moli/l	10	5	5	2,5
C_{B_0}, moli/l	0,1	0,1	0,2	0,1

Se cere:

1) Considerînd reactantul A în exces, să se determine ordinul de reacţie în raport cu fiecare reactant, ştiind că acestea sînt numere întregi.

2) Să se determine valoarea constantei de viteză.

Rezolvare

1) Reactantul A fiind în exces considerabil faţă de B, concentraţia acestuia poate fi considerată practic constantă;

$$v = kC_A^m C_B^n \approx k' C_B^n; \quad k' - \text{constant}$$

Ordinul parţial în raport cu B:

Dacă reacţia ar fi de ordinul I, timpul de înjumătăţire, conform relaţiei (1-72), ar trebui să nu depindă de concentraţia iniţială a lui B, ceea ce nu este cazul în problema de faţă.

Dacă reacţia ar fi de ordinul II, timpul de înjumătăţire ar trebui să fie invers proporţional cu concentraţia iniţială a lui B [relaţia (1-81)]:

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{k' C_{B_0}} \text{ sau: } k' = \frac{1}{\tau_{1/2}} \cdot \frac{1}{C_{B_0}}.$$

Scanned with OKEN Scanner

Înlocuind datele din coloanele 2 și 3 ale tabelului din enunțul problemei, se obțin aceleași valori pentru k':

$$(k')_2 = \frac{1}{40} \cdot \frac{1}{0,1}\ \text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} = 0,25\ \text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$(k')_3 = \frac{1}{20} \cdot \frac{1}{0,2}\ \text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} = 0,25\ \text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

Deci ordinul parțial în raport cu B este II.
Constanta k' din relațiile anterioare are valoarea:

$$k' = kC_{A_0}^m = \frac{1}{\tau_1 / {}_2 C_{B_0}}$$

Înlocuind în ultima relație datele din primele două determinări, rezultă ecuațiile:

$$k \cdot 10^m = \frac{1}{20 \cdot 0,1} \quad \text{și} \quad k \cdot 5^m = \frac{1}{40 \cdot 0,1}$$

din care prin împărțire membru cu membru, rezultă $m=1$. Ordinul parțial în raport cu A, este deci I.

Ecuația vitezei de reacție, este deci:

$$v = kC_A C_B^2$$

2) Se utilizează relația dedusă anterior:

$$kC_{A_0}^m = \frac{1}{\tau_{1/2} C_{B0}}$$

în care înlocuind $m=1$, se obține:

$$k = \frac{1}{\tau_{1/2} C_{A_0} C_{B_0}}$$

Înlocuind datele din prima coloană a tabelului din enunț, rezultă:

$$k = \frac{1}{20 \cdot 10 \cdot 0,1} = 0,05\ \text{l}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}.$$

Probleme propuse

1. Pentru o reacție de ordinul I, s-a determinat că în primele 25 min concentrația reactantului se reduce de la $C_0=5$ moli/l la $C=2$ moli/l. Să se determine viteza de reacție după 30 min.

2. Într-o reacție de ordinul I, concentrația reactantului se reduce la un sfert din cea inițială în 40 min. Să se calculeze de cîte ori se reduce viteza de reacție față de momentul inițial, după 15 min.

3. Într-o reacție cu cinetică de ordinul II, de tipul $A + B \rightarrow$ produși, s-a pornit cu concentrațiile inițiale ale reactanților egale fiecare cu 0,4 moli/l. Cunoscînd că după 10 min concentrația reactantului A s-a micșorat la 0,1 moli/l, să se determine valoarea inițială a vitezei de reacție și cea a timpului de înjumătățire.

4. O reacție de ordinul II, de tipul $A + B \rightarrow$ produși, decurge în exces de reactant A. Din determinări la temperatură constantă, s-a dedus următoarea evoluție a concentrației lui B în timp:

τ, min	0	1	2	3	4	5
C_B, moli/l	10	1,67	0,91	0,625	0,48	0,38

Să se determine ordinul parțial de reacție în raport cu reactantul B.

Scanned with OKEN Scanner

5. Într-un vas de reacție închis, are loc descompunerea termică a etilaminei în fază gazoasă, la temperatură constantă, după ecuația:

$$C_2H_5NH_2 \longrightarrow C_2H_4 + NH_3$$

Măsurîndu-se presiunea din vas s-a observat următoarea evoluție în timp a acesteia:

τ, min	0	2	4	6	8
p, mm Hg	60	70	79	86	92

Să se arate că reacția de descompunere este de ordinul I și să se calculeze valoarea constantei de viteză.

6. Prin descompunerea unei hidrocarburi în fază gazoasă (în condiții de volum constant și temperatură constantă), conform reacției de ordinul I

$$A \longrightarrow B + C$$

presiunea a crescut în 10 min cu 17% față de valoarea inițială $p_i = 760$ mm Hg.

Să se determine presiunea amestecului de reacție după o oră.

7. Cunoscîndu-se constanta de viteză a unei reacții de ordinul I, $k = 1{,}33 \cdot 10^{-4} s^{-1}$, să se calculeze timpul în care viteza de reacție scade la 40% din valoarea inițială (temperatura de reacție fiind constantă).

8. Într-un vas de oțel se găsesc 2 m^3 amestec reactant, ce conține 3 200 moli de substanță A. Amestecul se aduce în condițiile de reacție, în care reactantul A se transformă după o cinetică de ordinul I într-un produs B.

Cunoscînd constanta de viteză a reacției la temperatura de lucru $k = 2{,}7 \cdot 10^{-3}$ min^{-1}, să se determine: 1) viteza de reacție la momentul inițial; 2) conversia reactantului după o oră; 3) timpul de înjumătățire a concentrației inițiale.

9. Două substanțe A și B reacționează după o cinetică de ordinul II, în raport molar 1 : 1. Cunoscîndu-se constanta de viteză a reacției: $k = 3{,}9 \cdot 10^{-2}$ $l \cdot mol^{-1}$ min^{-1} și concentrațiile inițiale $C_{A_0} = 1{,}6 \cdot 10^{-2}$ g/ml, respectiv $C_{B_0} = 2{,}84 \cdot 10^{-2}$ g/ml, să se calculeze de cîte ori este mai mică viteza de reacție după 30 min decît în momentul inițial.

Se dau masele moleculare ale celor două substanțe: $M_A = 80$ și $M_B = 71$.

10. Reacția de hidroliză a zaharozei în soluție diluată (rezultă glucoză și fructoză) decurge după o cinetică de ordinul I.

Cunoscîndu-se constanta de viteză a reacției $k = 5{,}4 \cdot 10^{-5}$ min^{-1} și concentrația inițială a zaharozei $C_0 = 0{,}02$ moli/l, să se determine: 1) concentrația zaharozei după 24 h; 2) timpul de înjumătățire a concentrației inițiale date; 3) să se reprezinte grafic variația randamentului de transformare în timp și să se deducă din grafic randamentul după 300 ore.

11. Hidroliza unui ester solubil are loc în prezență de NaOH după o cinetică de ordinul II. Plecînd de la concentrațiile esterului și hidroxidului egale fiecare cu 0,05 moli/l, s-a determinat la temperatura de 30°C un timp de înjumătățire a concentrației inițiale, de 30 min. Se cere: 1) să se calculeze constanta de viteză la temperatura de 30°C, în $h^{-1} \cdot mol^{-1} \cdot l$ și $min^{-1} \cdot mol^{-1} \cdot ml$; 2) cunoscînd că viteza de reacție se dublează cînd temperatura crește de la 30°C la 80°C, să se calculeze energia de activare a reacției, coeficientul de temperatură al vitezei de reacție și valoarea constantei de viteză la 50°C.

12. Admițînd că reacția de sinteză a acidului iodhidric din elemente decurge după o cinetică de ordinul II, s-au determinat următoarele valori ale constantei de viteză:

la 150°C: $k_1 = 1{,}5 \cdot 10^{-5}$ $ml \cdot mol^{-1} \cdot min^{-1}$

la 200°C: $k_2 = 1{,}8 \cdot 10^{-4}$ $l \cdot mol^{-1} \cdot h^{-1}$

Să se calculeze: 1) coeficientul de temperatură al vitezei de reacție; 2) valoarea constantei de viteză la 240°C.

13. La hidroliza unui compus organic halogenat, s-a determinat prin dozare următoarea evoluție a concentrației reactantului în timp:

τ, min	35	70	105
Fracția de reactant nereacționat	1/3	1/9	1/27

Se cere: 1) Să se determine ordinul reacției; 2) după cît timp conversia va fi practic totală (mai mare de 0,99)?

14. O reacție în fază gazoasă are constanta de viteză la 400°C egală cu $7{,}3 \cdot 10^{-2}$ l · $mol^{-1} \cdot s^{-1}$. Să se calculeze valoarea constantei de viteză exprimată, în mm $Hg^{-1} \cdot min^{-1}$, cunoscînd că reacția are loc la o presiune de 1,3 at.

15. Reacția de hidroliză a propionatului de etil decurge în prezență de NaOH după o cinetică de ordinul II. Cunoscînd valoarea constantei de viteză $k=294$ l · $mol^{-1} \cdot h^{-1}$ și concentrațiile inițiale ale esterului și hidroxidului de 0,05 moli/l, respectiv 0,1 moli/l, să se determine: 1) timpul după care se consumă 90% din cantitatea inițială de ester; 2) viteza de reacție după 5 min.

(Se presupune că reacția este ireversibilă).

16. Studiile cinetice au arătat că pentru reacția de formare a hexametilentetraminei, care decurge conform ecuației:

$$4NH_3 + 6CH_2O \longrightarrow (CH_2)_6N_4 + 6H_2O$$

expresia vitezei de reacție este de forma:

$$v = kC_{NH_3} \cdot C^2_{CH_2O}$$

Pentru determinarea constantei de viteză, s-a măsurat valoarea raportului $v/(C_{NH_3} \cdot C^2_{CH_2O})$ a diferite temperaturi (exprimat în $[(moli/l)^{-2} \cdot s^{-1}]$):

t, °C	37	39	41	43	45	47	50
$k=\dfrac{v}{C_{NH_3} \cdot C_{CH_2O}}$	0,289	0,301	0,317	0,320	0,33	0,333	0,353

Să se calculeze energia de activare și factorul de frecvență ale acestei reacții.

17. În reacția de saponificare a unui ester, s-a pornit cu 0,8 moli/l ester și 2 moli/l hidroxid alcalin. Cunoscînd constanta de viteză a reacției $k=0{,}045$ l · $mol^{-1} \cdot min^{-1}$ să se determine valoarea vitezei de reacție în momentul în care concentrația esterului s-a redus la un sfert din cea inițială.

18. Din date experimentale s-a dedus că la 665°C constanta vitezei de oxidare a SO_2 pe catalizator de platină este egală cu 7,36 s^{-1}, iar factorul de frecvență $k_0=1\,730$ s^{-1}. Să se calculeze energia de activare a reacției.

19. Reacția dintre piridină și iodură de metil (în solvent tetracloretan) are loc conform ecuației

$$C_5H_5N + CH_3I \longrightarrow C_5H_5N{-}CH_3]^+ J^-$$

Pentru această reacție s-au dedus următoarele valori ale constantei de viteză, în funcție de temperatură:

t, °C	20	27	37	47
$k \cdot 10^2$ [l · $mol^{-1} \cdot min^{-1}$]	0,70	1,20	2,47	4,86

Să se determine energia de activare și factorul de frecvență.

Scanned with OKEN Scanner

20. Utilizînd valorile constantei de viteză la temperaturile de 27°C și 47°C din problema precedentă, să se calculeze coeficientul de temperatură al vitezei de reacție. Pe baza valorii găsite, să se calculeze valoarea constantei de viteză la 37°C.

1.8. TERMOCHIMIE

Termochimia se ocupă cu studiul schimburilor de căldură care însoțesc reacțiile chimice.

1.8.1. CALDURA DE REACȚIE

Considerînd reacția chimică:

$$aA_{(s)} + bB_{(l)} \longrightarrow cC_{(l)} + dD_{(g)} \qquad Q[t°C] \qquad (1\text{-}93)$$

care se desfășoară la temperatura t°C, căldura de reacție Q, la această temperatură, este cantitatea de căldură totală degajată sau absorbită în timpul reacției dintre a moli $A_{(s)}$ și b moli $B_{(l)}$ pentru a rezulta c moli $C_{(l)}$ și d moli $D_{(g)}$ (C și D fiind aduși la temperatura t°C). Întrucît majoritatea reacțiilor chimice se efectuează la presiune constantă, cantitatea de căldură degajată sau absorbită în asemenea reacții este egală cu variația entalpiei, ΔH[1] , în cursul reacției și este corect să fie numită *entalpie de reacție*. În cazul în care reacția are loc la volum constant (presiune variabilă) căldura de reacție este diferită de cea de la presiune constantă. Relația între căldura de reacție la presiune constantă ΔH, și cea la volum constant ΔU, este următoarea:

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V \qquad (1\text{-}94)$$

în care ΔV este variația de volum, cînd reacția are loc la presiunea constantă p. Căldura de reacție Q, se exprimă pentru o anumită reacție printr-o ecuație termochimică de forma (1-93) în care pe lîngă ecuația stoechimetrică obișnuită a reacției chimice, se specifică și temperatura la care aceasta se efectuează (întrucît căldura de reacție variază cu temperatura). După cum se știe reacțiile în care se degajă căldură se numesc *reacții exoterme*, iar cele în care se absoarbe căldură, se numesc *reacții endoterme*. În mod convențional, căldurile degajate din sistem în timpul reacției se notează cu semnul minus ($\Delta H < 0$) iar cele absorbite sau consumate, cu semnul plus ($\Delta H > 0$).

În definirea căldurii de reacție, este importantă precizarea atît a condițiilor de reacție (temperatură și presiune) cît și a stării fizice a substanțelor participante la reacție.

---

[1] Entalpia H reprezintă suma dintre energia internă U și lucrul de volum (lucrul mecanic efectuat pentru a ocupa un volum V, într-un mediu, sub presiunea p): $H = U + pV$.

Energia internă U se compune în principal din: energia cinetică a moleculelor (respectiv atomilor), energia legăturilor chimice și fizice dintre atomi (respectiv molecule), energia de vibrație a moleculelor, energia de excitare a electronilor și energia nucleară.

Scanned with OKEN Scanner

Drept condiții de referință sau *condiții standard* pentru determinarea căldurilor de reacție se aleg de obicei temperatura de 25°C (uneori 18°C) și presiunea 1 at (spre deosebire de *condițiile normale*, 0°C și 1 at).

Starea standard a unei substanțe este starea sa stabilă, pură, corespunzătoare condițiilor standard de presiune și temperatură. De obicei, starea substanțelor participante la reacție, se menționează prin indicii *s*, *l*, *g* (s-solid, l-lichid și g-gaz). De exemplu, în reacția exprimată prin ecuația (1-93) substanța *A* este solidă, *B* și *C* sînt lichide, iar *D* este gazoasă.

Exemple de ecuații termochimice:

a) $2H_{2(g)} + O_{2(g)} \longrightarrow 2H_2O_{(l)}$ $\quad \Delta H_{298} = -136{,}6$ kcal

b) $C_{(s)} + O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)}$ $\quad \Delta H_{298} = -94{,}05$ kcal

c) $H_{2(g)} + 1/2O_{2(g)} \longrightarrow H_2O_{(g)}$ $\quad \Delta H_{298} = -57{,}8$ kcal

d) $CH_{4(g)} + H_2O_{(g)} \longrightarrow CO_{(g)} + 3H_{2(g)}$ $\quad \Delta H_{293} = +46{,}86$ kcal

e) $CH_{4(g)} + H_2O_{(g)} \longrightarrow CO_{(g)} + 3H_{2(g)}$ $\quad \Delta H_{1273} = +51{,}96$ kcal

Observații:

— indicele variabilei ΔH, exprimă temperatura la care s-a făcut determinarea, în °K;

— căldurile de reacție pentru exemplele a) și c), diferă datorită căldurii consumate pentru evaporarea apei la 25°C (10,52 kcal/mol);

— din exemplele d) și c) se remarcă variația căldurii de reacție cu temperatura.

Căldura de formare a unei substanțe reprezintă căldura de reacție care însoțește formarea unui mol de substanță din elementele componente.

Din reacția a) de mai sus, se poate deduce căldura de formare a apei la 298°K:

$$H_{2(g)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} \longrightarrow H_2O_{(l)}; \quad \Delta H_{298} = -\frac{136{,}6}{2} = -68{,}3 \text{ kcal/mol.}$$

Căldura de formare a bioxidului de carbon este conform reacției b), —94,05 kcal/mol.

În anexa XI se prezintă căldurile de formare în starea standard a unor substanțe uzuale; căldura de formare a moleculelor substanțelor simple, este considerată egală cu zero.

Căldura de ardere este efectul termic care însoțește oxidarea completă a unui mol de substanță. (Prin oxidare completă se înțelege oxidarea pînă la combinațiile fiecărui element cu oxigenul la valența maximă, în condițiile date: CO_2 pentru carbon, SO_2 pentru sulf, H_2O pentru hidrogen etc).

În anexa XII se prezintă căldurile de ardere ale unor substanțe organice, mai des întîlnite. Căldurile de ardere au o utilitate deosebită în calculele legate de arderea combustibililor.

Se numește *putere calorifică* a unui combustibil, cantitatea de căldură dezvoltată la arderea completă a 1 kg combustibil (în cazul combustibililor

Scanned with OKEN Scanner

gazoși, puterea calorifică se raportează la 1 m^3 luat în c.n.). Această mărime este dependentă deci de compoziția combustibilului.

Căldura de neutralizare este efectul termic al reacției de neutralizare a unui echivalent gram de acid cu un echivalent gram de bază. Căldura de neutralizare a tuturor acizilor și bazelor tari în soluție apoasă, la diluție infinită, este totdeauna aceeași și anume −13,7 kcal/echivalent gram, deoarece în toate aceste cazuri are loc reacția:

$$HO^-_{(aq)} + H^+_{(aq)} \rightarrow H_2O_{(l)}; \qquad \Delta H = -13{,}7 \text{ kcal/mol.}$$

Pentru soluții mai concentrate, căldura de neutralizare este dependentă de concentrație.

1.8.2. LEGILE TERMOCHIMIEI

1. Efectul termic al reacției inverse unei reacții date este egal în valoare absolută și de sens contrar efectului reacției directe.

Exemplu:

Avînd ecuația termochimică:

$$CH_4 + H_2O \longrightarrow CO + 3H_2 \qquad \Delta H_{293} = +46{,}86 \text{ kcal}$$

se poate scrie:

$$CO + 3H_2 \longrightarrow CH_4 + H_2O \qquad \Delta H_{293} = -46{,}86 \text{ kcal}$$

2. Legea lui Hess (legea aditivității căldurilor de reacție): căldura de reacție rămîne aceeași, fie că reacția are loc direct, fie că ea are loc în mai multe etape consecutive (cu condiția să se pornească de la aceiași reactanți și să se ajungă la aceiași produși, păstrîndu-se aceleași condiții de reacție (fig. 1.18).

O consecință a acestei legi, utilă în calculul căldurilor de reacție din date termochimice, este că ecuațiile termochimice pot fi adunate și scăzute la fel ca ecuațiile algebrice.

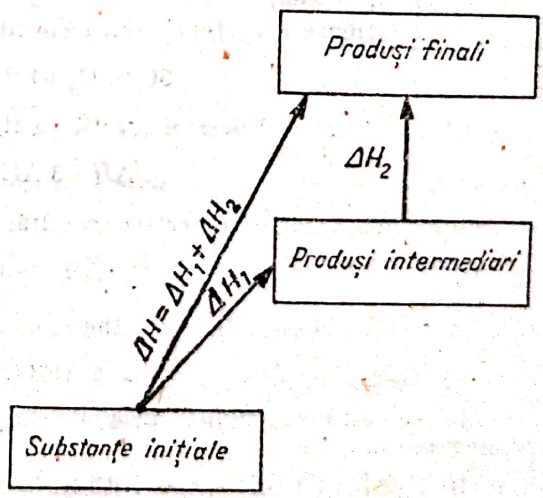


Fig. 1.18.

Exemple

1. Să se calculeze căldura degajată în reacția:

a) $C_{(grafit)} + O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)}$

cunoscînd ecuațiile termochimice:

b) $2C_{(grafit)} + O_{2(g)} \longrightarrow 2CO_{(g)} \qquad \Delta H_1 = -50{,}8$ kcal

c) $2CO_{(g)} + O_{2(g)} \longrightarrow 2CO_{2(g)}: \qquad \Delta H_2 = -136{,}6$ kcal

Rezolvare

Bioxidul de carbon rezultă fie prin reacţia directă a), fie prin reacţiile succesive b) şi c) (fig. 1.19):

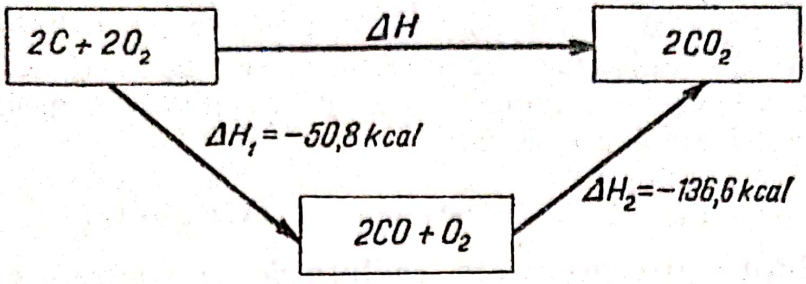


Fig. 1.19.

Conform legii lui Hess, căldura de reacţie pentru reacţia a) este egală cu suma căldurilor de reacţie pentru reacţiile b) şi c). Se însumează deci ecuaţiile termochimice b) şi c):

$$2C + O_2 \longrightarrow 2CO \qquad \Delta H_1 = -50{,}8 \text{ kcal}$$

$$2CO + O_2 \longrightarrow 2CO_2 \qquad \Delta H_2 = -136{,}6 \text{ kcal}$$

$$2C + 2O_2 \longrightarrow 2CO_2 \qquad 2\,\Delta H = -187{,}4 \text{ kcal}$$

de unde $\Delta H = -93{,}7$ kcal

2. Să se calculeze căldura ΔH, de formare a acetonei, cunoscînd următoarele ecuaţii termochimice:

a) $CH_3COCH_{3(l)} + 4\,O_{2(g)} \rightarrow 3\,CO_{2(g)} + 3\,H_2O_{(l)}$; $\Delta H_1 = -427$ kcal/mol

b) $C_{(s)} + O_{2(g)} \rightarrow CO_{2(g)}$ $\Delta H_2 = -94{,}4$ kcal/mol

c) $H_{2(g)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} \longrightarrow H_2O_{(l)}$ $\Delta H_3 = -68{,}3$ kcal/mol

Rezolvare

Înmulţind ecuaţia b) cu 3, ecuaţia c) cu 3 şi scăzînd din suma lor ecuaţia a), rezultă ecuaţia de formare a acetonei, din elemente:

$$3C + 3H_2 + 1/2O_2 \longrightarrow CH_3COCH_3$$

Efectul termic al acestei reacţii va fi, conform legii lui Hess, dat de expresia:

$$\Delta H = 3\,\Delta H_2 + 3\,\Delta H_3 - \Delta H_1.$$

Înlocuind valorile respective, rezultă:

$$\Delta H = -61{,}1 \text{ kcal/mol.}$$

3. Oxidul de aluminiu reacţionează cu fosgenul conform ecuaţiei termochimice:

a) $Al_2O_{3(s)} + 3\,COCl_{2(g)} \longrightarrow 2\,AlCl_{3(s)} + 3\,CO_{2(g)}$;

Să se calculeze căldura degajată în această reacţie, pornind de la următoarele ecuaţii termochimice:

b) $2\,Al_{(s)} + 3\,Cl_{2(g)} \longrightarrow AlCl_{3(s)}$ $\Delta H_1 = -332{,}4$ kcal

c) $CO_{(g)} + Cl_{2(g)} \longrightarrow COCl_{2(g)}$; $\Delta H_3 = -26{,}9$ kcal

e) $C_{(s)} + O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)}$; $\Delta H_4 = -94$ kcal

f) $C_{(s)} + 1/2\,O_{2(g)} \longrightarrow CO_{(g)}$; $\Delta H_5 = -26{,}4$ kcal

Scanned with OKEN Scanner

Rezolvare

Se imaginează următoarele două căi de obținere a $AlCl_3$ și CO_2 pornindu-se de la Al_2O_3 și $COCl_2$ (fig. 1.20):

Aplicînd legea lui Hess, se poate scrie ecuația

$$\Delta H = +399 + 26{,}9 \cdot 3 + [3(-94 + 26{,}4) - 332{,}4] = -55{,}5 \text{ kcal.}$$

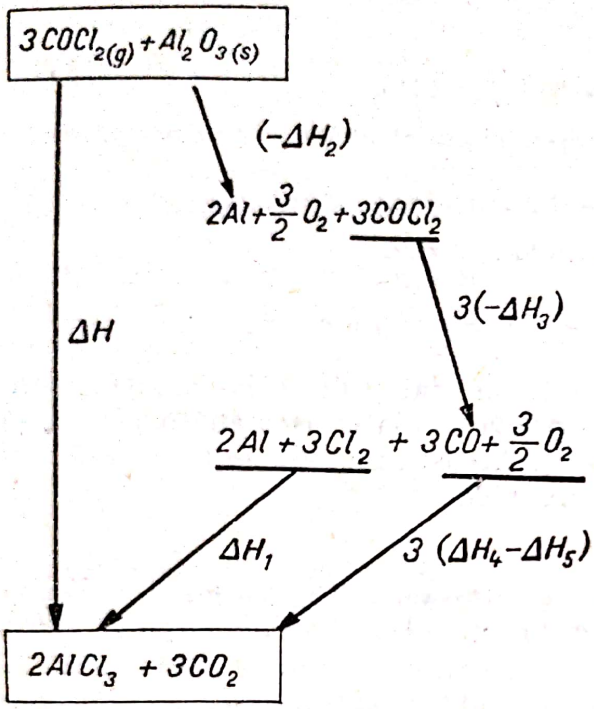


Fig. 1.20.

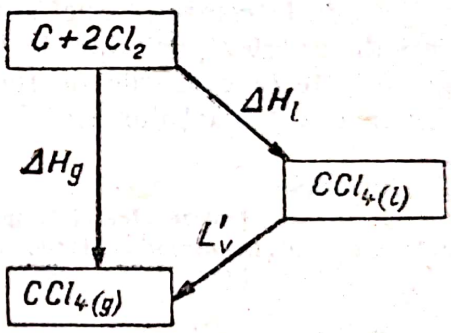


Fig. 1.21.

4. Cunoscînd căldura de formare a tetraclorurii de carbon în stare lichidă, la 25°C, și căldura latentă de vaporizare a acesteia, $r_v = 46{,}3$ cal/g, să se determine căldura de formare a tetraclorurii de carbon, în stare gazoasă.

Rezolvare

Se calculează mai întîi căldura latentă de vaporizare a unui mol de tetraclorură de carbon ($M_{CCl_4} = 154$);

$$r'_v = 154 \cdot 46{,}3 = 7\,130{,}2 \text{ cal/mol.}$$

Din anexa XI se deduce căldura de formare, la 25°C, a CCl_4: $\Delta H = -33{,}19$ kcal/mol.

În continuare, se imaginează două căi de a se ajunge la aceeași stare finală, $CCl_{4(g)}$ (fig. 1.21). Din schema de mai sus se poate scrie, în concordanță cu legea lui Hess:

$$\Delta H' = r_v + \Delta H = 7{,}13 - 33{,}19 = -26{,}06 \text{ kcal/mol.}$$

Folosind legea lui Hess se poate determina efectul termic al unei reacții, pornindu-se de la căldurile de formare ale reactanților și produșilor.

Astfel, pentru reacția chimică:

$$aA + bB \longrightarrow pP + rR$$

Scanned with OKEN Scanner

căldura de reacție este dată de expresia:

$$\Delta H = p\Delta H_P + r\Delta H_R - a\Delta H_A - b\Delta H_B \qquad (1\text{-}95)$$

în care $\Delta H_A, \ldots \Delta H_R$ reprezintă căldurile de formare ale substanțelor $A, \ldots R$.

Exemplu

Să se calculeze căldura degajată prin arderea unui mol de propan, la 25°C și 1 at.

Rezolvare

$$C_3H_{8(g)} + 5\ O_{2(g)} \longrightarrow 3\ CO_{2(g)} + 4\ H_2O_{(l)}$$

Din anexa XII se deduc căldurile de formare ale substanțelor participante la reacție (cal/mol):

$C_3H_{8(g)}$: —24 820; $CO_{2(g)}$: —94 052; $H_2O_{(l)}$: —68 317.

Căldura de formare a moleculei de oxigen este considerată zero.

Înlocuind în relația (1-95), rezultă:

$$\Delta H = 3(-94\ 052) + 4(-68\ 317) - (-24\ 820) = -530\ 604 \text{ cal/mol.}$$

Efectul termic al unei reacții, poate fi calculat și din căldurile de ardere ale substanțelor participante la reacție, printr-o relație asemănătoare cu cea pornind de la căldurile de formare (1-95). Această metodă se utilizează mai ales în cazul reacțiilor dintre compuși organici.

Exemple

1. Să se calculeze efectul termic al reacției de hidrogenare a benzenului la ciclohexan la 18°C și 1 at, cunoscînd căldurile de ardere, în aceleași condiții, pentru C_6H_6: —783,4 kcal/mol; C_6H_{12}: —939 kcal/mol și H_2: —68,3 kcal/mol.

Rezolvare

$$C_6H_6 + 3\ H_2 \longrightarrow C_6H_{12}$$

$$\Delta H = \Delta H_{C_6H_{12}} - \Delta H_{C_6H_6} - 3\ \Delta H_{H_2} = -939 + 783{,}4 + 3 \cdot 68{,}3 = 49{,}3 \text{ kcal/mol.}$$

2. Să se calculeze căldura de ardere a acetaldehidei, la 20°C, cunoscînd variația entalpiei de reacție la obținerea acesteia din alcool etilic prin dehidrogenare:

$$C_2H_5OH \longrightarrow CH_3CHO + H_2 \qquad \Delta H = 7{,}1 \text{ kcal}$$

și căldurile de ardere la 20°C, ale alcoolului etilic și hidrogenului:

$$\Delta H_{C_2H_5OH} = -328 \text{ kcal/mol}; \quad \Delta H_{H_2} = -68{,}3 \text{ kcal/mol.}$$

Rezolvare

$$\Delta H = \Delta H_{CH_3CHO} + \Delta H_{H_2} - \Delta H_{C_2H_5OH}$$

$$\Delta H_{CH_3CHO} = \Delta H - \Delta H_{H_2} + \Delta H_{C_2H_5OH} = 7{,}1 + 68{,}3 - 328 = -252{,}6 \text{ kcal/mol}$$

1.8.3. MĂSURAREA CĂLDURILOR DE REACȚIE

Acest lucru se efectuează în aparate denumite calorimetre. Un astfel de aparat este format dintr-un recipient A, introdus într-un vas B, în care se găsește o cantitate cunoscută de apă, m_0 (fig. 1.22). În recipientul A are loc

Scanned with OKEN Scanner

reacția a cărei căldură de reacție urmează să se determine. Dacă această este exotermă, o parte din căldura generată în reacție se transferă cantității de apă m_0 și vasului B, a căror temperatură crește de la valoarea inițială t_0, la valoarea finală t_1. După un interval de timp, temperaturile recipientului A, apei și vasului B, devin egale.

Calorimetrul este prevăzut de obicei cu un termometru pentru a se determina temperatura inițială și cea finală.

Utilizînd următoarele notații:

m_2, c_2 — masa și respectiv căldura specifică a vasului calorimetric B;

m_3, c_3 — masa și respectiv căldura specifică a termometrului;

$\Delta t = t_1 - t_0$, creșterea de temperatură datorită căldurii degajate în reacție;

m_1 — masa substanței care reacționează;

c_0 — căldura specifică a apei,

căldura de reacție se determină din formula:

$$\Delta H = \frac{(m_0c_0 + m_2c_2 + m_3c_3) \cdot \Delta t}{m_1} \qquad (1\text{-}96)$$

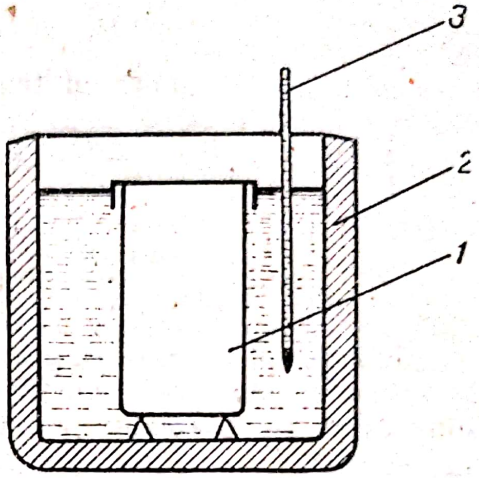


Fig. 1.22. Schema unui calorimetru:
1 — recipient de reacție; *2* — corpul calorimetrului; *3* — termometru.

Expresia $C_T = m_0c_0 + m_2c_2 + m_3c_3$ se numește capacitate calorică totală a calorimetrului. Pentru a determina căldurile de ardere se utilizează calorimetre speciale, rezistente la presiuni mari, numite bombe calorimetrice. În aceste aparate se măsoară căldura de reacție la volum constant ΔU, din care se deduce în modul arătat căldura de reacție la presiune constantă, ΔH.

Exemplu

Într-un calorimetru din cupru se arde o cantitate de 3,9 g benzen. Masa vasului calorimetric este de 1,5 kg și acesta conține o cantitate de 3 kg apă. Creșterea de temperatură a apei, după arderea cantității indicate de benzen, este $\Delta t = 12{,}5$°C. Să se calculeze căldura de ardere în condițiile de lucru, a benzenului. Se dau căldurile specifice ale cuprului (0,09 cal/g · °C) și apei (≈1 cal/g.°C). Se neglijează capacitatea calorică a termometrului.

Rezolvare

Capacitatea calorică totală a calorimetrului va fi:

$$C_T = 3\,000 \cdot 1 + 1\,500 \cdot 0{,}09 \text{ cal} = 3\,135 \text{ cal/°C}.$$

Cantitatea de căldură absorbită de calorimetru:

$$Q = C_T \cdot \Delta t = 3\,135 \cdot 12{,}5 \text{ cal} = 39\,190 \text{ cal}.$$

Aceasta este egală cu cantitatea de căldură generată prin arderea cantității de benzen introduse: $\frac{3{,}9}{78} = 0{,}05$ moli.

Cantitatea de căldură degajată la arderea unui mol benzen va fi:

$$\Delta H = \frac{39{,}19}{0{,}05} \text{ kcal/mol} = 783{,}75 \text{ kcal/mol}.$$

Scanned with OKEN Scanner

1.8.4. VARIAȚIA CĂLDURII DE REACȚIE CU TEMPERATURA

Căldura de reacție este dependentă de temperatură, acest lucru fiind exprimat cantitativ cu ajutorul legii lui Kirchhoff.

Pornind de la definiția căldurii de reacție:

$$\Delta U = U_f - U_i \qquad \text{și} \qquad \Delta H = H_f - H_i$$

prin derivare în raport cu temperatura, rezultă:

$$\frac{d(\Delta U)}{dT} = \frac{\partial U_f}{\partial T} - \frac{\partial U_i}{\partial T} \quad C_{v_f} - C_{v_i} = C_v \tag{1-97}$$

respectiv

$$\frac{d(\Delta H)}{dT} = \frac{\partial H_f}{\partial T} - \frac{\partial H_i}{\partial T} \quad C_{p_f} - C_{p_i} = \Delta C_p. \tag{1-98}$$

În relațiile de mai sus, prin C_v și C_p s-au notat capacitățile calorice molare la volum constant și respectiv la presiune constantă, iar indicii f și i, indică substanțele finale (rezultate din reacție), respectiv substanțele inițiale (intrate în reacție).

Cele două relații obținute (1-97) și (1-98) exprimă legea lui Kirchhoff.

Pentru a putea calcula căldura de reacție la o temperatură T_2, pornind de la valoarea cunoscută a acesteia la o temperatură T_1, se integrează ecuația (1-98):

$$\int_{\Delta H_1}^{\Delta H_2} d(\Delta H) = \int_{T_1}^{T_2} (\Delta C_p) dT. \tag{1-99}$$

Integrînd între 298 (temperatura standard) și T, rezultă:

$$\Delta H_T = \Delta H_{298} + \int_{298}^{T} (\Delta C_p) dT. \tag{1-100}$$

Cu formula (1-99), se poate calcula căldura de reacție pentru orice temperatură din intervalul în care se cunosc căldurile molare ale substanțelor participante la reacție, dacă se cunoaște valoarea căldurii de reacție, ΔH, la o singură temperatură din acest interval. În majoritatea cazurilor se utilizează în acest scop valoarea căldurii de reacție în condiții standard, care după cum s-a arătat, poate fi calculată din căldurile de formare în condiții standard ale substanțelor participante la reacție.

La utilizarea legii lui Kirchhoff există două situații:

a) Dacă intervalul de temperatură pe care se calculează căldura de reacție este suficient de mic pentru a putea considera că ΔC_p este constantă, relația (1-100) devine:

$$\Delta H_T = \Delta H_{298} + \Delta C_p (T - 298). \tag{1-101}$$

b) Dacă diferența ΔC_p nu este constantă pe intervalul considerat, aceasta se calculează utilizînd valorile capacităților calorice ale reactanților și produșilor de reacție. De obicei, capacitățile calorice sînt date în tabele sub forma unor polinoame în T, de forma:

$$C_p = a + bT + cT^2 + \ldots \tag{1-102}$$

Scanned with OKEN Scanner

Diferența ΔC_p, ia prin urmare forma:

$$\Delta C_p = \Delta a + \Delta b T + \Delta c \cdot T^2 + \ldots \qquad (1\text{-}103)$$

Înlocuind în relația 1-100 se obține expresia:

$$\Delta H_T = \Delta H_{298} + \Delta a(T-298) + \frac{\Delta b}{2}(T^2-298^2) + \frac{\Delta c}{3}(T^3-298^3) + \ldots \qquad (1\text{-}104)$$

$\Delta H_{(T)}$ este, după cum se vede din relația (1-104), o curbă crescătoare sau descrescătoare, care poate avea un maxim sau un minim, în funcție de dependența de temperatură a diferenței ΔC_p.

Exemple

1. Reacția de oxidare a amoniacului la oxid de azot se desfășoară industrial la 900—1 000°C și este însoțită de o degajare puternică de căldură. Să se calculeze căldura acestei reacții la 950°C plecînd de la căldurile de formare în condiții standard ale substanțelor participante (v. anexa XI). Se dau expresiile capacităților calorice molare ale reactanților și produșilor (cal/mol · °K):

$$NH_{3(g)}: \; C_p = 5{,}92 + 8{,}96 \cdot 10^{-3} T - 1{,}76 \cdot 10^{-6} T^2$$

$$NO_{(g)}: \; C_p = 6{,}17 + 2{,}60 \cdot 10^{-3} T - 0{,}66 \cdot 10^{-6} T^2$$

$$H_2O_{(g)}: \; C_p = 6{,}89 + 3{,}28 \cdot 10^{-3} T - 0{,}34 \cdot 10^{-6} T^2$$

$$O_{2(g)}: \; C_p = 6{,}13 + 2{,}99 \cdot 10^{-3} T - 0{,}81 \cdot 10^{-6} T^2$$

Se dă, de asemenea, căldura lentă de vaporizare a apei, la 29°C: $r_v = 10{,}52$ kcal/mol.

Rezolvare

Ecuația reacției chimice care are loc:

$$4NH_{3(g)} + 5O_{2(g)} \longrightarrow 4NO_{(g)} + 6H_2O_{(g)}$$

Se calculează căldura de reacție în condiții standard. În acest scop din anexa XI se iau valorile căldurii de formare, la 25°C:

$NH_{3(g)}$: —11,04 kcal/mol; $NO_{(g)}$: 21,06 kcal/mol; $H_2O_{(l)}$: —68,32 kcal/mol.

Întrucît apa rezultă din reacție în stare gazoasă, se calculează căldura de formare a apei în această stare, la 25°C:

$$\Delta H_{(g)} = \Delta H_{(l)} + r_v = -68{,}32 + 10{,}52 = -57{,}8 \text{ kcal/mol}$$

căldura de reacție în condiții standard, va fi prin urmare:

$$\Delta H_{298} = 6 \cdot (-57{,}8) + 4 \cdot 21{,}06 - 4 \cdot (-11{,}04) = -218{,}4 \text{ kcal/mol}$$

Se calculează diferența ΔH_T, conform relației (1-104):

$$\Delta a = 4 \cdot 6{,}17 + 6 \cdot 6{,}89 - 4 \cdot 5{,}92 - 5 \cdot 6{,}13 = 11{,}69$$

$$\Delta b = (4 \cdot 2{,}6 + 6 \cdot 3{,}28 - 4 \cdot 8{,}96 - 5 \cdot 2{,}99) - 10^{-3} = -20{,}71 \cdot 10^{-3}$$

$$\Delta c = -10^{-6}(4 \cdot 0{,}66 + 6 \cdot 0{,}34 - 5 \cdot 0{,}81 - 4 \cdot 1{,}76) = -6{,}41 \cdot 10^{-6}$$

$$\Delta H_{1223} = -218{,}4 \cdot 10^3 + 11{,}69(1\,223 - 298) - \frac{20{,}71}{2} \cdot 10^{-3}(1\,223^2 - 273^2) -$$

$$- \frac{6{,}41}{3} \cdot 10^{-6}(1\,223^3 - 273^3) = -226\,168{,}35 \text{ cal} = -226{,}168 \text{ kcal.}$$

Scanned with OKEN Scanner

2. Să se determine temperatura la care degajarea de căldură în reacția de formare a alcoolului metilic gazos din gazul de sinteză este maximă și valoarea căldurii de reacție la această temperatură. (Pentru capacitatea calorică a alcoolului metilic gazos se va utiliza formula: $C_p = 2 + 0{,}03T$ cal/mol · °K, iar capacitățile calorice ale oxidului de carbon și ale hidrogenului vor fi considerate constante și egale cu valoarea calculată pentru gazele biatomice, $C_p = 7$ cal/mol · °K. Căldura latentă de vaporizare a alcoolului metilic la 25°C se va lua egală cu 8,43 kcal/mol).

Rezolvare

Căldura de reacție este maximă atunci cînd ΔH este minim (ΔH pentru reacțiile exoterme fiind negativ), deci condiția de determinare a punctului de extrem va fi:

$$\frac{d(\Delta H)}{dT} = 0, \quad \text{deci} \quad \Delta C_p = 0$$

$$\Delta C_p = \Delta a + \Delta b \cdot T$$

Ecuația reacției chimice fiind:

$$CO + 2H_2 \longrightarrow CH_3OH,$$

$$\Delta a = 2 - (7 + 2 \cdot 7) = -19 \quad \text{și} \quad \Delta b = 0{,}03$$

Punctul căutat va fi dat de ecuația:

$$-19 + 0{,}03T = 0$$

de unde rezultă:

$$T = \frac{19}{0{,}03} = 633{,}33\,°K.$$

Pentru calculul căldurii de reacție la această temperatură se va utiliza relația (1-104). În acest scop, se determină căldura de reacție în condiții standard, din căldurile de formare (v. anexa XI)

$$\Delta H_{298} = -57 - (-26{,}41) = -30{,}59 \text{ kcal/mol.}$$

Valoarea obținută este valabilă pentru reacția de obținere a alcoolului metilic, în stare lichidă. Valoarea corespunzătoare alcoolului în stare gazoasă se va obține adunînd căldura de vaporizare a acestuia la valoarea obținută:

$$\Delta H'_{298} = -30{,}59 + 8{,}43 \text{ kcal/mol} = -22{,}16 \text{ kcal/mol}$$

Căldura de reacție maximă (la 633,33°K) este:

$$\Delta H_{max} = -22{,}16 + (-19)(633{,}33 - 298) + \frac{0{,}03}{2}(633{,}33^2 - 298^2) \cdot 10^3 \doteq -23{,}85 \text{ kcal/mol.}$$

Probleme propuse

1. Să se calculeze căldura de formare a alcoolului metilic la 293°K și 1 at, din următoarele ecuații termochimice:

a) $CH_3OH_{(l)} + \frac{3}{2} O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)} + 2H_2O_{(l)}$; $\quad \Delta H_{293} = -170{,}9$ kcal/mol

b) $C_{(s)} + O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)}$; $\quad \Delta H_{293} = -94{,}4$ kcal/mol

c) $H_{2(g)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} \longrightarrow H_2O_{(l)}$; $\quad \Delta H_{293} = -68{,}3$ kcal/mol

Scanned with OKEN Scanner

2. Să se calculeze cantitatea de căldură degajată la 25°C și 1 at, prin arderea a doi moli de acetilenă, utilizînd date din anexa XI.

3. Cunoscînd căldura de reacție la 20°C și 1 at pentru reacțiile:

a) $C_2H_{4(g)} + H_2O_{(l)} \longrightarrow C_2H_5OH_{(l)}$; $\Delta H_1 = -14{,}23$ kcal

b) $C_2H_{4(g)} + 3\,O_{2(g)} \longrightarrow 2\,CO_{2(g)} + 2\,H_2O_{(l)}$; $\Delta H_2 = -332$ kcal,

să se calculeze cantitatea de căldură degajată prin arderea unui mol C_2H_5OH, în aceleași condiții.

4. Variația entalpiei de reacție la transformarea diamantului în grafit, este de 0,45 kcal/mol. Cunoscînd căldura de ardere a diamantului, $\Delta H_1 = -94{,}5$ kcal/mol, să se calculeze căldura de ardere a grafitului.

5. Se tratează bioxid de mangan cu acid sulfuric, la 25°C, cînd are loc reacția:

a) $2MnO_{2(s)} + 3H_2SO_{4(l)} \longrightarrow Mn_2(SO_4)_{3(s)} + 3H_2O_{(l)} + \frac{1}{2}\,O_{2(g)}$

Să se calculeze căldura de reacție pe mol de acid sulfuric consumat, cunoscînd efectele termice, în aceleași condiții, pentru următoarele reacții:

b) $Mn_2(SO_4)_{3(s)} + H_2O_{(l)} \longrightarrow H_2SO_{4(l)} + 2MnSO_{4(s)} + 1/2O_{2(g)}$; $\Delta H_1 = +32{,}8$ kcal

c) $MnO_{2(s)} \longrightarrow MnO_{(s)} + \frac{1}{2}\,O_{2(g)}$; $\Delta H_2 = +32{,}5$ kcal

d) $H_2SO_{4(l)} + MnO_{(s)} \longrightarrow MnSO_{4(s)} + H_2O_{(l)}$; $\Delta H_3 = -36{,}6$ kcal

6. Să se calculeze căldura de formare a sulfurii de carbon, pornind de la ecuațiile termochimice:

a) $CS_{2(l)} + 3O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)} + 2SO_{2(g)}$; $\Delta H_1 = -265$ kcal

b) $C_{(s)} + O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)}$; $\Delta H_2 = -94{,}05$ kcal

c) $S_{(s)} + O_{2(g)} \longrightarrow SO_{2(g)}$; $\Delta H_3 = -70{,}98$ kcal

7. La 18°C, căldura de reacție la presiune constantă a reacției de hidrogenare a etilenei la etan este de —32,8 kcal/mol. Să se calculeze căldura de reacție la volum constant a acestei reacții.

8. Pornind de la ecuațiile termochimice:

$$2Al + \frac{3}{2}\,O_2 \longrightarrow Al_2O_3; \qquad \Delta H_1 = -399 \text{ kcal}$$

$$2Fe + \frac{3}{2}\,O_2 \longrightarrow Fe_2O_3; \qquad \Delta H_2 = -196 \text{ kcal}$$

să se calculeze cantitatea de căldură degajată la formarea unui kg de Fe_2O_3, în reacția:

$$2Al + Fe_2O_3 \longrightarrow 2Fe + Al_2O_3$$

9. Să se calculeze cantitatea de căldură degajată prin oxidarea a 1,22 m^3 NH_3, la 25°C și 1 at, conform reacției:

$$2NH_{3(g)} + \frac{3}{2}\,O_{2(g)} \longrightarrow N_{2(g)} + 3H_2O_{(l)}$$

pornind de la căldurile de formare ale substanțelor participante la reacție.

10. Se arde o anumită cantitate de metan la 25°C și presiune atmosferică, degajîndu-se o cantitate de căldură de 4 256 kcal. Să se calculeze volumul (c.n.) de aer consumat pentru ardere.

11. În tabelul de mai jos, se dau căldurile de formare și căldurile latente de vaporizare pentru cîteva substanțe în stare lichidă, la 25°C:

	$\Delta H_{(l)}$ kcal/mol	L_v cal/g
C_2H_5OH	—66,35	207,82
CH_3OH	—57,00	263,43
CH_3I	—2	45,9

Să se determine căldura de formare pentru fiecare din aceste substanțe, în stare gazoasă, la 25°C.

12. Cunoscînd căldura de reacție la presiune constantă a următoarelor reacții chimice, la 25°C:

$$C_3H_{6(g)} + H_{2(g)} \longrightarrow C_3H_{8(l)}; \qquad \Delta H_1 = -30{,}1 \text{ kcal/mol}$$

$$C_3H_{6(g)} + 9/2 O_{2(g)} \longrightarrow 3\,CO_{2(g)} + 3\,H_2O_{(l)}; \qquad \Delta H_2 = -492 \text{ kcal/mol}$$

$$H_{2(g)} + 1/2\,O_{2(g)} \longrightarrow H_2O_{(l)} \qquad \Delta H_3 = -68{,}32 \text{ kcal/mol}$$

să se calculeze cantitatea de căldură degajată prin arderea la volum constant a 1 m^3 (c.n.) propan.

13. Utilizînd căldurile de ardere ale substanțelor participante să se calculeze căldura de reacție la 25°C, pentru reacția de dehidrogenare a ciclohexanului lichid, la benzen lichid (căldura de ardere a hidrogenului fiind egală cu cea de formare a apei).

14. Se prepară 50 ml soluție apoasă H_2SO_4 2n și 100 ml soluție NaOH 1n. Într-un calorimetru de capacitate calorifică totală $C_T = 48{,}2$ cal/°C se amestecă volumele celor două soluții menținute în prealabil la temperatura de 20°C, care este și temperatura inițială a calorimetrului. După ce are loc reacția chimică de neutralizare, temperatura se ridică la 26,8°C. Să se determine căldura de neutralizare a unui mol de hidroxid de sodiu, la această diluție.

Se dau: densitatea soluției de hidroxid 1,03 g/ml și căldura specifică a acesteia 0,97 cal/g · °C.

15. Într-un calorimetru se arde o cantitate de 3,10 g difenil. Calorimetrul este confecționat din alamă (căldura specifică = 0,092 cal/g.°C), are masa de 1,2 kg și conține o cantitate de 2,6 kg apă (căldura specifică: 1 cal/g.°C). După arderea cantității indicate de difenil, creșterea de temperatură a apei din calorimetru este de 11,5°C. Să se calculeze căldura de ardere a difenilului (se neglijează capacitatea calorică a termometrului).

16. Pentru a determina căldura de ardere a toluenului se efectuează două experiențe succesive, desfășurate în aceeași bombă calorimetrică, în condiții identice:

a) se introduce în creuzetul refractar al bombei o cantitate de 3,9 g benzen, apoi aceasta se umple cu oxigen pur, sub o presiune convenabilă și la temperatura de 25°C, după care bomba este introdusă într-un calorimetru. Combustia benzenului este inițiată cu ajutorul unui fir de fier, foarte fin, cîntărind 5 mg și al unei bucăți de fulmicoton, care cîntărește 4 mg. Creșterea temperaturii apei în calorimetru este $\Delta t = 4$°C.

b) Bomba este apoi golită și curățată, după care în creuzet se introduce o cantitate de 2,3 g toluen. Se introduce în bombă oxigen pur la aceeași presiune ca și în cazul anterior, se așază în calorimetru (care conține aceeași cantitate de apă) și se inițiază arderea cu aceleași cantități de fier și fulmicoton ca în cazul anterior. Creșterea de temperatură a apei din calorimetru este acum de 2,4°C.

Scanned with OKEN Scanner

Să se calculeze căldura de ardere a toluenului la 25°C. (Se dau căldurile de ardere ale firului de fier, fulmicotonului și benzenului la 25°C, respectiv 1,6 kcal/g, 2,5 kcal/g și 780,98 kcal/mol).

17. Reacția de oxidare a SO_2 la SO_3 decurge cu randament maxim la temperaturi cuprinse între 400 și 500°C, în prezența catalizatorilor specifici. Să se calculeze căldura de reacție la 427°C, utilizînd căldurile de formare în condiții standard ale substanțelor participante la reacție (v. anexa XI). Se dau expresiile capacităților molare ale acestor substanțe [cal/mol°K]:

$$SO_{2(g)} \quad C_p = 8{,}12 + 6{,}82 \cdot 10^{-3} T - 2{,}1 \cdot 10^{-6} T^2$$

$$SO_{3(g)}: \quad C_p = 8{,}2 + 10{,}23 \cdot 10^{-3} T - 3{,}16 \cdot 10^{-6} T^2$$

$$O_{2(g)}: \quad C_p = 6{,}13 + 2{,}99 \cdot 10^{-3} T - 0{,}81 \cdot 10^{-6} T^2$$

18. Utilizînd date din anexa XI și din tabelul de mai jos, să se calculeze căldura de formare a oxidului de carbon gazos, la 1 000°C:

	Capacitate calorică molară la presiune constantă C_p, cal/mol°K
$C_{(s)}$	$1{,}2 + 5 \cdot 10^{-3} T - 1{,}2 \cdot 10^{-6} T^2$
$O_{2(g)}$	$6{,}2 + 10^{-3} T$
$CO_{(g)}$	$6{,}6 + 1{,}2 \cdot 10^{-3} T$

19. Să se determine temperatura la care căldura de reacție de la sinteza amoniacului din elemente este maximă și valoarea acestui maxim. Se dau expresiile capacităților calorice ale substanțelor participante la reacție.

	Capacitatea calorică, cal/mol
H_2	$6{,}62 + 0{,}81 \cdot 10^{-3} \cdot T$
N_2	$6{,}5 + 10^{-3} \cdot T$
NH_3	$6{,}7 + 6{,}3 \cdot 10^{-3} \cdot T$

20. Să se determine dependența de temperatură a căldurii de reacție, pentru conversia CO la CO_2 cu vapori de apă:

$$CO + H_2O \longrightarrow CO_2 + H_2$$

Se dau expresiile dependenței de temperatură, ale capacităților calorice ale reactanților și produșilor de reacție:

$$C_{p_{CO}} = 6{,}342 + 1{,}836 \cdot 10^{-3} T - 0{,}28 \cdot 10^{-6} T^2$$

$$C_{p_{H_2O}} = 7{,}219 + 2{,}374 \cdot 10^{-3} T + 0{,}27 \cdot 10^{-6} T^2$$

$$C_{p_{CO_2}} = 6{,}396 + 10{,}100 \cdot 10^{-3} T - 3{,}40 \cdot 10^{-6} T^2$$

$$C_{p_{H_2}} = 6{,}947 - 0{,}20 \cdot 10^{-3} T + 0{,}48 \cdot 10^{-6} T^2$$

De asemenea, se dă valoarea căldurii de reacție la 25°C, $\Delta H = -9\,838{,}5$ cal/mol.

1.9. ECHILIBRE CHIMICE

Majoritatea reacțiilor chimice pot decurge în ambele sensuri: în anumite condiții reactanții se transformă în produși, iar în condiții diferite produșii se recombină regenerînd substanțele reactante inițiale. Multe dintre reacțiile chimice pot fi considerate ca reacții reversibile.

Scanned with OKEN Scanner

Într-o reacție reversibilă, viteza de reacție în sensul formării produșilor (sens direct) este maximă în momentul inițial; pe măsura desfășurării reacției, viteza acesteia se micșorează însă datorită scăderii concentrației reactanților. Reacția în sensul invers formării produșilor are o viteză care crește de la zero (în momentul inițial, cînd concentrația produșilor este nulă) pînă la o anumită valoare, de echilibru, pe măsura creșterii concentrației produșilor de reacție. Se ajunge în acest fel la o „stare de echilibru", la care viteza reacției în sens direct este egală cu viteza reacției în sens invers. Într-un anumit interval de timp, numărul de moli de reactant care se transformă prin reacția în sens este direct egal cu numărul de moli de reactant care se formează prin reacția în sens invers. La echilibru concentrațiile substanțelor chimice participante la reacție sînt deci constante.

1.9.1. CONSTANTA DE ECHILIBRU

Gradul de convertire a reactanților în produși, la starea de echilibru, este dat de constanta de echilibru K. Pentru a defini această mărime, se consideră reacția reversibilă:

$$aA + bB \rightleftarrows rR + sS \tag{1-105}$$

Viteza de reacție în sens direct este:

$$v_1 = k_1 C_A^a C_B^b \tag{1-106}$$

Viteza reacției în sens invers este:

$$v_2 = k_2 C_R^r C_S^s \tag{1-107}$$

La starea de echilibru, $v_1 = v_2$, deci:

$$k_1 C_{Ae}^a C_{Be}^b = k_2 C_{Re}^r C_{Se}^s \tag{1-108}$$

(indicele e, indică valoarea la echilibru a concentrației substanței respective).

Constanta de echilibru K se definește ca fiind egală cu raportul k_1/k_2:

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{C_{Re}^r \, C_{Se}^s}{C_{Ae}^a \, C_{Be}^b} \tag{1-109}$$

Expresia (1-109), este cunoscută sub denumirea de „legea acțiunii maselor". Cunoscînd valoarea constantei de echilibru K, din expresia acesteia (1-109) și ecuația reacției (1-105), se pot deduce valorile la echilibru ale concentrațiilor substanțelor participante la reacție.

Exemplu

Un amestec de hidrogen și iod, avînd concentrațiile inițiale: 0,02 moli/l H_2 și 0,02 moli/l I_2, se încălzește pînă la temperatura de 327°C. Cunoscînd valoarea constantei de echilibru a reacției $1/2\,H_2 + 1/2\,I_2 \rightleftarrows HI$ la această temperatură, $K = 8{,}34$, să se determine concentrațiile celor trei componenți ai amestecului format, la echilibru.

Scanned with OKEN Scanner

Rezolvare

Notînd cu C_{H_2e}, C_{I_2e} și C_{HIe} concentrațiile la echilibru ale hidrogenului, iodului și respectiv acidului iodhidric, relația (1-109) devine:

$$K = \frac{C_{HIe}}{C_{H_2e}^{1/2} \cdot C_{I_2e}^{1/2}}$$

Din stoechiometria reacției, rezultă:

$C_{H_2e} = C_{I_2e}$ (concentrațiile inițiale ale H_2 și I_2 fiind egale)

$$0{,}02 - C_{H_2e} = \frac{1}{2} C_{HIe}$$

Înlocuind în expresia constantei de echilibru, rezultă:

$$K = \frac{2(0{,}02 - C_{H_2e})}{C_{H_2e}}$$

Soluția ecuației obținută este de forma:

$$C_{H_2e} = \frac{0{,}04}{K+2}$$

Înlocuind $K = 8{,}34$, rezultă:

$$C_{H_2e} = C_{I_2e} = 3{,}86 \cdot 10^{-3} \text{ moli/l}$$

$$C_{HIe} = 2 \cdot (0{,}02 - 0{,}00836) = 32{,}28 \cdot 10^{-3} \text{ moli/l.}$$

1.9.2. MODURI DE EXPRIMARE A CONSTANTEI DE ECHILIBRU

În funcție de unitățile în care este exprimată concentrația substanțelor care iau parte la reacție, se deosebesc trei moduri de exprimare a constantei de echilibru:

a) K_c — cînd concentrațiile la echilibru ale substanțelor sînt exprimate în moli/litru [relația (1-109)];

b) K_p — cînd concentrațiile la echilibru ale substanțelor sînt substituite cu presiunile lor parțiale. Presupunînd că relația (1-105) are loc în faza gazoasă va rezulta deci:

$$K_p = \frac{p_R^r \cdot p_S^s}{p_A^a \cdot p_B^b} \qquad (1\text{-}110)$$

c) K_x — cînd concentrațiile la echilibru ale substanțelor sînt exprimate în fracții molare:

$$K_x = \frac{x_R^r \cdot x_S^s}{x_A^a \cdot x_B^b} \qquad (1\text{-}111)$$

Pentru a deduce relația între K_c și K_p, se înlocuiesc în relația (1-109) concentrațiile în funcție de presiune:

$$C_i = \frac{p_i}{RT}$$

Expresia (1-109) devine astfel:

$$K_c = \frac{p_R^r \cdot p_S^s}{p_A^a \cdot p_B^b} \cdot \frac{\left(\frac{1}{RT}\right)^{r+s}}{\left(\frac{1}{RT}\right)^{a+b}}$$

Notînd: $\Delta n = (r+s)-(a+b)$, rezultă:

$$K_p = K_c \cdot (RT)^{\Delta n}. \qquad (1\text{-}112)$$

Relaţia dintre K_p şi K_x se deduce utilizînd legea lui Dalton:

$$p_i = x_i p$$

în care p este presiunea totală de lucru.

Înlocuind presiunile parţiale în relaţia (1-110), rezultă:

$$K_p = \frac{(x_R \cdot p)^r \cdot (x_S p)^s}{(x_A p)^a \cdot (x_B \cdot p)^b} = K_x \cdot p^{\Delta n}$$

Deci:

$$K_p = K_x \cdot p^{\Delta n} \qquad (1\text{-}113)$$

Din ecuaţiile (1-112) şi (1-113), se poate deduce (pentru reacţiile în fază gazoasă) următoarea relaţie:

$$K_c = K_x \cdot \left(\frac{p}{RT}\right)^{\Delta n}. \qquad (1\text{-}114)$$

Notă

Din relaţiile (1-112), (1-113) şi (1-114) rezultă că în cazul reacţiilor în fază gazoasă, fără variaţie a numărului de moli ($\Delta n = 0$), există egalitatea:

$$K_c = K_p = K_x. \qquad (1\text{-}115)$$

Exemplu

Să se deducă relaţiile dintre K_c, K_p şi K_x, pentru reacţiile în fază gazoasă

a) $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$

b) $2CO_2 \rightleftharpoons 2CO + O_2$

Rezolvare

a) $\Delta n = 2-(1+3) = -2$, deci:

$$K_c = K_p (RT)^2; \quad K_p = K_x \cdot p^{-2}; \quad K_c = \left(\frac{p}{RT}\right)^{-2} \cdot K_x$$

b) $\Delta n = (2+1)-2 = 1$, deci

$$K_c = K_p \cdot \frac{1}{RT}; \quad K_p = K_x p; \quad K_c = K_x \cdot \frac{p}{RT}$$

1.9.3. ECHILIBRARE DE DISOCIERE

Moleculele multor substanţe chimice se descompun reversibil la încălzire în molecule mai simple sau în atomi, care se recombină la răcire reconstituind moleculele iniţiale.

Scanned with OKEN Scanner

Se numește *grad de disociere* α fracțiunea din numărul inițial de molecule sau moli, disociați la starea de echilibru:

$$\alpha = \frac{\text{număr de molecule disociate (sau moli)}}{\text{număr total de molecule (sau moli)}} \qquad (1\text{-}116)$$

Gradul de disociere ia deci valori cuprinse între 0 și 1. Mărimea $100\ \alpha$ reprezintă procentul de molecule disociate (sau moli disociați).

Notă:
O definiție similară se întîlnește la *gradul de ionizare* a electroliților (v. cap. 1.10).

Pentru a aplica relația (1-109) la echilibrele de disociere, este necesară cunoașterea gradului de disociere α și a volumului de reacție V. Ca exemplu, se consideră cazul disocierii moleculei de pentaclorură de fosfor:

$$PCl_5 \rightleftarrows PCl_3 + Cl_2$$

Se presupune că inițial, într-un vas de volum V, se introduce un mol PCl_5, în stare gazoasă, care disociază pînă la atingerea unui grad de disociere de echilibru egal cu α. Compoziția amestecului la echilibru este dată în tabelul de mai jos:

Componentul	Numărul inițial de moli	Numărul de moli la echilibru	Fracția molară
PCl_5	1	$1-\alpha$	$(1-\alpha)/(1+\alpha)$
PCl_3	0	α	$\alpha/(1+\alpha)$
Cl_2	0	α	$\alpha/(1+\alpha)$
Total	1	$1+\alpha$	1

Constanta de echilibru va avea expresia:

$$K_c = \frac{\frac{\alpha}{V}\cdot\frac{\alpha}{V}}{\frac{1-\alpha}{V}} = \frac{\alpha^2}{V(1-\alpha)}. \qquad (1\text{-}117)$$

Pentru a determina constanta de echilibru K_p, este necesară cunoașterea presiunii totale p, a amestecului gazos, la echilibru.

Presiunile parțiale se determină aplicînd legea lui Dalton:

$$p_{PCl_5} = \frac{1-\alpha}{1+\alpha}p; \quad p_{PCl_3} = p_{Cl_2} = \frac{\alpha}{1+\alpha}p;$$

Deci, conform relației (1-110):

$$K_p = \frac{\frac{\alpha}{1+\alpha}p\cdot\frac{\alpha}{1+\alpha}p}{\frac{1-\alpha}{1+\alpha}p} = \frac{\alpha^2}{1-\alpha^2}p \qquad (1\text{-}118)$$

Scanned with OKEN Scanner

Exemplu

Se introduc 0,05 moli PCl_5 într-un recipient de 5 l la 250°C, care conține Cl_2 la 0,2 at. Să se calculeze gradul de disociere al PCl_5 în aceste condiții și constanta de echilibru K_c, cunoscînd valoarea constantei de echilibru $K_p=1,78$.

Rezolvare

Notînd cu α, gradul de disociere al PCl_5 și cu p presiunea totală a amestecului gazos rezultat prin disocierea PCl_5 introdus (aceasta neincluzînd presiunea parțială a Cl_2 existent în vas) presiunile parțiale la echilibru vor fi:

$$p_{PCl_5}=\frac{0,05(1-\alpha)}{0,05(1+\alpha)}p; \qquad p_{PCl_3}=\frac{0,05\alpha}{0,05(1+\alpha)}p; \qquad p_{Cl_2}=0,2+\frac{0,05\alpha}{0,05(1+\alpha)}p.$$

Înlocuind în ecuația generală a gazelor ($pV=nRT$) pe $n=0,05(1+\alpha)$, numărul total de moli din amestecul rezultat prin descompunerea PCl_5, se obține:

$$p=\frac{0,05(1+\alpha)RT}{V}$$

Presiunile parțiale devin atunci:

$$p_{PCl_5}=0,05(1-\alpha)\frac{RT}{V}; \qquad p_{PCl_3}=0,05\alpha\frac{RT}{V}; \qquad p_{Cl_2}=0,2+0,05\alpha\frac{RT}{V}.$$

Expresia constantei de echilibru va fi:

$$K_p=\frac{0,05\alpha\frac{RT}{V}\left(0,2+0,05\alpha\frac{RT}{V}\right)}{0,05(1-\alpha)\frac{RT}{V}}=\frac{\alpha\left(0,2+0,05\alpha\frac{RT}{V}\right)}{1-\alpha}$$

De unde, înlocuind mărimile cunoscute:

$$\frac{\alpha\left(0,2+0,05\alpha\cdot\frac{0,082\cdot 523}{5}\right)}{1-\alpha}=1,78,$$

rezultă: $\alpha\approx 0,77.$

Pentru a calcula valoarea constantei K_c, se aplică relația (1-112), în care $\Delta n=2-1=1$. Rezultă:

$$K_c=1,78(0,082\cdot 523)^{-1}=0,0415.$$

1.9.4. ECHILIBRE ÎN SISTEME ETEROGENE

Cînd la o reacție participă una sau mai multe substanțe solide și o fază gazoasă, constanta de echilibru are o expresie relativ simplă; considerînd reacția de descompunere a pietrei de var în *var nestins*:

$$CaCO_{3(s)} \rightleftarrows CaO_{(s)}+CO_{2(g)}$$

constanta de echilibru K_p, are expresia:

$$K_p=\frac{p_{CaO}\cdot p_{CO_2}}{p_{CaCO_3}}. \qquad (1\text{-}119)$$

Scanned with OKEN Scanner

Întrucît CaO şi $CaCO_3$ (fiind solide) au presiuni de vapori foarte mici şi constante (la o temperatură dată), acestea pot fi incluse în valoarea lui K_p.

Deci:

$$K_p = p_{CO_2}. \qquad (1\text{-}120)$$

Prin urmare, într-un spaţiu închis, presiunea de disociere a $CaCO_3$ (adică presiunea CO_2) la echilibru este independentă de cantităţile din cele două faze solide (cu condiţia ca ambele să fie prezente), fiind dependentă numai de temperatură.

Se numeşte temperatură de disociere normală, temperatura la care presiunea parţială a gazului într-un sistem gaz-solid în echilibru este egală cu presiunea atmosferică.

1.9.5. DEPLASAREA ECHILIBRELOR CHIMICE

Starea unui echilibru chimic depinde în mare măsură de următorii factori:

a) concentraţia reactanţilor;

b) temperatura de lucru;

c) presiunea de lucru (pentru reacţiile în fază gazoasă).

Direcţia în care se deplasează un echilibru poate fi stabilită aplicînd următorul principiu: *„dacă se modifică unul din factorii care determină un echilibru chimic, echilibrul se deplasează în sensul în care modificarea acestui factor este diminuată“* (Principiul lui Le Chatèlier).

În consecinţă:

a) creşterea concentraţiei uneia din substanţele componente ale amestecului la echilibru, deplasează echilibrul în sensul în care se consumă mai mult din această substanţă.

b) creşterea temperaturii, deplasează echilibrul în sensul în care reacţia este endotermă (consumă căldură).

c) creşterea presiunii, deplasează echilibrul în sensul în care se formează un volum mai mic de substanţe, adică în sensul în care numărul de molecule formate este mai mic decît cel de molecule reacţionate.

Exemple

1. Să se calculeze gradul de disociere al PCl_5, dacă se introduc 0,05 moli PCl_5 pur într-un recipient de 5 l la 250°C, valoarea constantei de echilibru fiind $K_p = 1{,}78$. Să se compare rezultatul cu cel obţinut la exemplul anterior (pg. 118) şi să se explice diferenţa între cele două valori ale gradului de disociere.

Rezolvare

Notînd cu α gradul de disociere al PCl_5 şi repetînd raţionamentul de la exemplul anterior, se obţine:

$$K_p = \frac{0{,}05\alpha \frac{RT}{V} \cdot 0{,}05\alpha \frac{RT}{V}}{0{,}05(1-\alpha)\frac{RT}{V}} = 0{,}05 \frac{\alpha^2}{1-\alpha} \cdot \frac{RT}{V}$$

Volumul fiind $V=5$ l, temperatura $T=523°K$, iar $R=0{,}082$ at · grd^{-1} · mol^{-1}, rezultă:

$$0{,}05 \cdot \frac{\alpha^2}{1-\alpha} \cdot \frac{0{,}082-523}{5} = 1{,}78.$$

De unde: $\alpha = 0{,}83.$

La exemplul anterior se obține o valoare mai mică pentru gradul de disociere ($\alpha=0{,}77$) datorită concentrației mai ridicate a Cl_2 în amestec, care în conformitate cu principiul lui Le Chatelier deplasează echilibrul spre formarea de PCl_5.

2. Să se determine variația cu presiunea a conținutului de NH_3 în amestecul de echilibru (exprimat în fracții molare), obținut dintr-un amestec de 1,5 moli H_2 și 0,5 moli N_2, la 400°C, cunoscîndu-se valoarea constantei de echilibru a reacției de sinteză $K_p=1{,}75 \cdot 10^{-4}$.

Să se reprezinte grafic această variație pe intervalul [1,300] at.

Rezolvare

$$N_2 + 3\,H_2 \leftrightarrows 2\,NH_3$$

Notînd cu y numărul de moli de NH_3 la echilibru, amestecul va conține:

$0{,}5 - \frac{1}{2}y$ moli N_2 (în reacție se consumă $\frac{1}{2}y$ moli N_2)

$1{,}5 - \frac{3}{2}y$ moli H_2 (în reacție se consumă $\frac{3}{2}y$ moli H_2)

Numărul total de moli la echilibru n_t, va fi:

$$n_t = 0{,}5(1-y) + 1{,}5(1-y) + y = 2 - y.$$

Compoziția amestecului la echilibru va fi:

$$x_{N_2} = \frac{0{,}5(1-y)}{2-y}; \quad x_{H_2} = \frac{1{,}5(1-y)}{2-y}; \quad x_{NH_3} = \frac{y}{2-y}$$

Aplicînd relația (1-113) se obține:

$$K_p = \frac{\left(\frac{y}{2-y}\right)^2}{\left(\frac{0{,}5(1-y)}{2-y}\right) \cdot \left(\frac{1{,}5(1-y)}{2-y}\right)^3} \cdot p^{-2} = \frac{y^2}{0{,}5(1-y) \cdot 1{,}5^3 \cdot (1-y)^3} \cdot \frac{(2-y)^2}{p^2}$$

$$\sqrt{1{,}6875\ K_p p^2} = \frac{y(2-y)}{(1-y)^2}$$

$$1{,}3p(1-y)^2\sqrt{K_p} = 2y - y^2$$

$$(1{,}72 \cdot 10^{-2}\,p + 1)y^2 - 2(1{,}72 \cdot 10^{-2}\,p + 1)y + 1{,}72 \cdot 10^{-2} p = 0.$$

Din ultima relație se deduc valorile din tabelul de mai jos. (Datorită faptului că inițial se pornește cu 0,5 moli N_2, y va fi mai mic sau cel mult egal cu 1 mol).

p at	1	50	100	150	200	250	300
y	0,0085	0,266	0,394	0,47	0,525	0,565	0,597
x_{NH_3}	$4{,}27.10^{-2}$	0,153	0,245	0,307	0,356	0,393	0,425

Scanned with OKEN Scanner

Reprezentînd grafic valorile $x=f(p)$ din tabel, se obține curba din fig. 1.23.

După cum se observă din grafic, rezultatele sînt în concordanță cu principiul lui Le Chatèlier, formarea NH_3 fiind favorizată de creșterea presiunii de lucru.

3. Un amestec gazos, cu compoziția volumetrică 35% CO, 5% CO_2, 33% H_2, 22,4% N_2, 4% H_2O și 0,6% CH_4 se aduce în condițiile de conversie a CO la CO_2. Constanta de echilibru în condițiile de lucru fiind $K_c=4,5$ să se calculeze volumul de abur (c.n.) necesar adăugării la amestecul inițial dat pentru ca la stabilirea echilibrului, concentrația în oxid de carbon să fie de 3% (în volume).

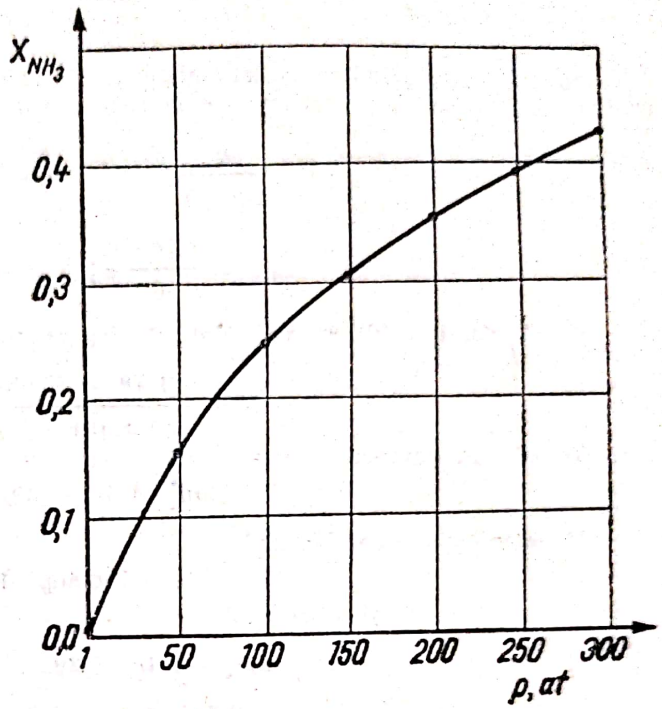


Fig. 1.23.

Rezolvarea

Ecuația reacției de conversie:

$$CO+H_2O \leftrightarrows CO_2+H_2$$

Se notează:

x — volumul de abur (m^3) necesar, la 100 m^3 amestec gazos inițial dat;

y — numărul de kmoli de oxid de carbon rămași neconvertiți

Volumul amestecului gazos supus conversiei va fi de $(100+x)m^3$. Compoziția acestuia, înainte și după conversie, este dată în tabelul de mai jos:

Componentul	Conținutul în amestecul inițiial, kmoli	Conținutul în amestecul convertit, kmoli
CO	$\frac{35}{22,4}=1,56$	y
H_2O	$\frac{x+4}{22,4}$	$\frac{x+4}{22,4}-(1,56-y)$
CO_2	$\frac{5}{22,4}=0,22$	$0,22+(1,56-y)$
H_2	$\frac{33}{22,4}=1,47$	$1,47+(1,56-y)$
N_2	$\frac{22,4}{22,4}=1$	1
CH_4	$\frac{0,6}{22,4}=0,026$	0,026
Total	$\frac{100+x}{22,4}$	$\frac{100+x}{22,4}$

Scanned with OKEN Scanner

Compoziția finală s-a calculat ținînd seamă că au reacționat $1{,}56-y$ kmoli oxid de carbon. În final, compoziția în oxid de carbon a amestecului gazos va fi:

$$\frac{22{,}4y}{100+x}=0{,}03 \qquad (a)$$

În vederea scrierii expresiei constantei de echilibru K_c, este necesar să se calculeze concentrațiile substanțelor participante la reacție (în kmoli/m^3).

$$C_{CO}=\frac{y}{100+x}; \qquad C_{H_2O}=\frac{0{,}0446x+1{,}38+y}{100+x}$$

$$C_{CO_2}=\frac{1{,}78-y}{100+x}; \qquad C_{H_2}=\frac{3{,}03-y}{100+x}$$

Constanta de echilibru va fi dată de expresia:

$$K_c=\frac{(1{,}78-y)(3{,}03-y)}{y(0{,}0446x+y-1{,}38)}=4{,}5$$

care dezvoltată, devine:

$$3{,}5y^2-1{,}4y-5{,}39=-0{,}2xy \qquad (b)$$

Ecuația (a) se poate scrie:

$$x=746{,}66y-100 \qquad (c)$$

Din relațiile (b) și (c) rezultă:

$$3{,}5y^2-1{,}4y-5{,}39=-0{,}2y(746{,}66y-100)$$

$$152{,}8y^2-18{,}6y-5{,}39=0$$

Soluția, cu semnificație fizică, este $y=0{,}26$.
Înlocuind în ecuația (c) rezultă: $x=94{,}13$.
În concluzie, la 100 m^3 amestec inițial, trebuie să se adauge 94,13 m^3 abur.

4. Reacția de sinteză a metanolului

$$2\,H_2+CO \rightleftharpoons CH_3OH$$

la 390°C și 300 at are constanta de echilibru $K_p=3{,}3\cdot10^{-5}$at^{-2}.

Să se compare conținutul în CH_3OH la echilibru pentru cazurile în care se alimentează un raport molar H_2 : CO de 2 : 1 și respectiv 4 : 1.

Rezolvare

Se notează:
m — numărul de moli de H_2 care corespund la 1 mol CO, în amestecul de alimentare;
y — numărul de moli de CH_3OH format.
Cu aceste notații, se determină compoziția amestecului la echilibru:
moli $H_2=m-2y$; moli $CO=1-y$; moli $CH_3OH=y$.
Numărul total de moli $=1+m-2y$.
Fracțiile molare ale celor trei componenți, la echilibru, sînt:

$$x_{H_2}=\frac{m-2y}{1+m-2y}; \qquad x_{CO}=\frac{1-y}{1+m-2y}; \qquad x_{CH_3OH}=\frac{y}{1+m-2y}.$$

Aplicînd relația (1-113), rezultă:

$$3{,}3\cdot10^{-5}=\frac{\dfrac{y}{1+m-2y}}{\dfrac{1-y}{1+m-2y}\cdot\left(\dfrac{m-2y}{1+m-2y}\right)^2}\cdot 300^{-2}$$

Scanned with OKEN Scanner

sau:

$$\frac{y(1+m-2y)^2}{(1-y)(m-2y)^2}=2{,}97.$$

Pentru $m=2$, se obține ecuația:

$$y^3-3y^2+2{,}7y-0{,}6=0, \qquad (a)$$

iar pentru $m=4$:

$$y^3-5y^2+7{,}29y-2{,}37=0. \qquad (b)$$

Ecuațiile obținute se rezolvă prin metoda grafică. În acest scop, se reprezintă grafic funcțiile:

$$f_1(y)=y^3-3y^2+2{,}7y-0{,}6$$

și

$$f_2(y)=y^3-5y^2+7{,}29y-2{,}39.$$

Punctele de intersecție cu abscisa vor constitui soluțiile ecuațiilor (a) și (b).

Graficele se construiesc utilizînd valori pentru y cuprinse pe intervalul [0,1], întrucît din compoziția amestecului inițial poate rezulta maximum 1 mol CH_3OH.

Se construiește tabelul ajutător de mai jos:

y	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
$f_1(y)$	—0,36	—0,17	—0,03	0,06	0,12	0,16	0,16	0,15	0,13	0,10
$f_2(y)$	—1,7	—1,1	—0,6	—0,19	0,15	0,42	0,62	0,77	0,87	0,92

Cu datele din acest tabel, se construiesc curbele din fig. 1.24.

Soluțiile care rezultă, sînt:

$$y_1=0{,}325;\ y_2=0{,}45$$

Deci, mărind concentrația inițială a H_2 de două ori compoziția în CH_3OH crește cu

$$\frac{0{,}45-0{,}325}{0{,}325}\cdot 100=38{,}46\,\%.$$

Introducerea unui gaz inert (care nu participă la reacție)

Aceasta are influență asupra echilibrului numai la reacțiile în fază gazoasă cu variație a numărului de moli.

În aceste reacții, prezența unui gaz inert modifică compoziția amestecului la echilibru, micșorînd presiunea parțială a fiecăruia dintre gazele componente.

Exemplu

Una din reacțiile de descompunere termică a butanului este cea de transformare în etan și etenă:

$$C_4H_{10} \rightleftharpoons C_2H_6+C_2H_4$$

La temperatura de 400°C, constanta de echilibru a acestei reacții este $K_p=3{,}8$. Să se compare conversia butanului în absență și în prezență de vapori de apă. În ambele cazuri se va considera presiunea totală de 1 at, iar conținutul în vapori de apă a amestecului de reacție de 25%, în volume.

Rezolvare

Notînd cu X_e respectiv Y_e conversia butanului la echilibru pentru cele două cazuri, se obține:

a) În absența vaporilor de apă:

Pornind de la 1 mol butan, rezultă la echilibru:

Xe moli C_2H_6, Xe moli C_2H_4 și $1-Xe$ moli C_4H_{10}

Numărul total de moli $= 1+Xe$ moli
Fracțiile molare la echilibru sînt:

$$x_{C_2H_6}=x_{C_2H_4}=\frac{Xe}{1+Xe} \quad \text{și} \quad x_{C_4H_{10}}\frac{1-Xe}{1+Xe}$$

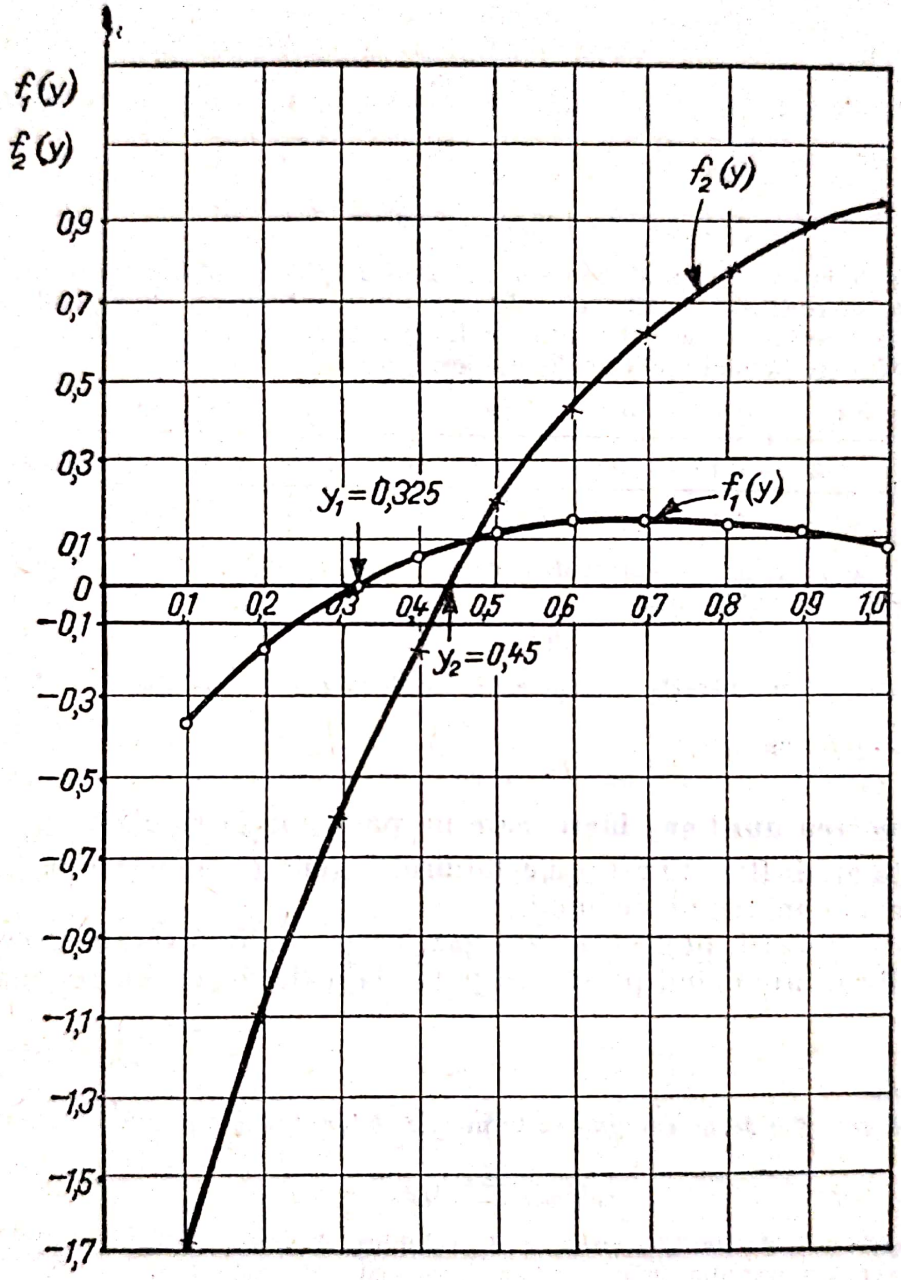


Fig. 1.24.

Presiunea totală fiind $p=1$ at, prin aplicarea relației (1-113) rezultă:

$$K_p=\frac{\dfrac{X_e^2}{(1+Xe)^2}}{\dfrac{1-Xe}{1+Xe}}=\frac{X_e^2}{1-X_e^2}$$

Scanned with OKEN Scanner

Înlocuind $K_p=3{,}8$, se obține $Xe=0{,}889$

b) În prezența vaporilor de apă:

Plecînd de la 1 mol amestec butan-vapori, rezultă la echilibru:

$$0{,}75\,Ye \text{ moli } C_2H_6;\ 0{,}75\,Ye \text{ moli } C_2H_4;\ 0{,}75(1-Ye) \text{ moli } C_4H_{10},$$

$$0{,}25 \text{ moli } H_2O$$

Numărul total de moli $= 1+0{,}75\,Ye$

Fracțiile molare la echilibru sînt:

$$x'_{C_2H_4}=x'_{C_2H_6}=\frac{0{,}75\,Ye}{1+0{,}75\,Ye} \quad \text{și} \quad x'_{C_4H_{10}}=\frac{0{,}75(1-Ye)}{1+0{,}75\,Ye}, \quad \text{de unde:}$$

$$K_p=\frac{\left(\frac{0{,}75\,Ye}{1+0{,}75\,Ye}\right)^2}{\frac{0{,}75(1-Ye)}{1+0{,}75\,Ye}}=\frac{0{,}5625\,Ye^2}{0{,}75(1-Ye)(1+0{,}75\,Ye)}$$

Înlocuind $K_p=3{,}8$, rezultă ecuația:

$$2{,}7\,Ye^2+0{,}71\,Ye-2{,}85=0$$

din care se deduce: $Ye=0{,}904$.

În prezența vaporilor de apă, conversia crește deci cu

$$\frac{0{,}904-0{,}889}{0{,}889}\cdot 100=1{,}68\,\%.$$

Deplasarea echilibrului de disociere, prin introducerea unui gaz inert, se aplică pe scară mare în industria petrochimică. De exemplu, la fabricarea etenei prin piroliză se adaugă vapori de apă, care deplasează echilibrul spre formarea etenei. Separarea acestora de produșii de reacție se face ușor, prin lichefiere.

1.9.6. EFECTUL TEMPERATURII ASUPRA CONSTANTEI DE ECHILIBRU

Dependența de temperatură a constantei de echilibru este dată de ecuațiile lui van't Hoff.

Pentru reacțiile care se desfășoară la presiune constantă, se utilizează ecuația cunoscută sub numele de *izobara de reacție a lui van't Hoff*:

$$\frac{d(\ln K_p)}{dT}=\frac{\Delta H}{RT^2}, \qquad (1\text{-}121)$$

în care ΔH, reprezintă căldura de reacție la presiune constantă (entalpia de reacție).

Pentru cazurile în care se lucrează la volum constant, se utilizează de obicei constanta de echilibru K_c. Din relația (1-112), se obține prin logaritmare:

$$\ln K_p=\ln K_c+\Delta n(\ln R+\ln T)$$

Derivînd în raport cu temperatura și înlocuind în relația (1-121), rezultă:

$$\frac{d(\ln K_c)}{dT}=\frac{\Delta H-\Delta nRT}{RT^2} \qquad (1\text{-}122)$$

Scanned with OKEN Scanner

Din combinarea ultimei relații cu relația (1-94) în forma:

$$\Delta H - p\Delta V = \Delta H - \Delta nRT = \Delta U,$$ rezultă:

$$\frac{d(\ln K_c)}{dT} = \frac{\Delta U}{RT^2} \qquad (1\text{-}123)$$

Relația (1-123) reprezintă variația cu temperatura a constantei de echilibru pentru reacțiile ce au loc la volum constant și se numește *izocora de reacție a lui van't Hoff*.

În utilizarea ecuațiilor lui van't Hoff se deosebesc două cazuri:

1. *Dacă ΔH și ΔU sînt aproximativ constante între temperaturile de lucru T_1 și T_2*, se poate utiliza forma integrată, obținută prin integrarea ecuației (1-121) respectiv (1-122) între limitele T_1 și T_2:

$$\ln \frac{(K_p)_{T_2}}{(K_p)_{T_1}} = \frac{\Delta H}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right). \qquad (1\text{-}124)$$

Trecerea la logaritmi zecimali, conduce la relația:

$$\log (K_p)_{T_2} - \log (K_p)_{T_1} = -\frac{\Delta H}{2{,}303\,R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \qquad (1\text{-}125)$$

Pentru reacțiile ce au loc la volum constant, se obține în mod asemănător relația:

$$\log (K_c)_{T_2} - \log (K_c)_{T_1} = -\frac{\Delta U}{2{,}303\,R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \qquad (1\text{-}126)$$

2. *Dacă ΔH și ΔU variază sensibil în raport cu temperatura*, se exprimă mai întîi căldura de reacție în funcție de temperatura T utilizînd ecuația lui Kirchhoff (relația 1-97), după care se deduce K_p din ecuația (1-121), prin integrare.

Ca aplicații mai importante ale ecuațiilor lui van't Hoff, se menționează următoarele:

a) În ecuația (1-121) și (1-123) se regăsește cantitativ principiul lui Le Chatèlier, legat de deplasarea echilibrului chimic cu temperatura:

— cînd reacția este endotermă ($\Delta H > 0$, $\Delta U > 0$), derivatele $d(\ln K_p)/dT$ și $d(\ln K_c)/dT$ sînt pozitive, deci valoarea constantei de echilibru crește odată cu creșterea temperaturii;

— cînd reacția este exotermă ($\Delta H < 0$, $\Delta U < 0$), derivatele $d(\ln K_p)/dT$ respectiv $d(\ln K_c)/dT$ sînt negative, deci valoarea constantei de echilibru scade odată cu creșterea temperaturii.

b) Determinarea căldurii de reacție, plecînd de la valori cunoscute ale constantei de echilibru.

Din formele integrate ale ecuațiilor lui van't Hoff se poate deduce căldura de reacție ΔH sau ΔU între două temperaturi T_1 și T_2 atunci cînd se cunosc valorile constantei de echilibru la cele două temperaturi.

Pentru cazurile în care căldura de reacție este aproximativ constantă pe un anumit domeniu de temperatură, așa după cum se poate remarca din relațiile (1-125) și (1-126), curba $\log K = f\left(\frac{1}{T}\right)$ este o dreaptă de pantă

$$\operatorname{tg} \varphi = \frac{d(\log K_p)}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = -\frac{\Delta H}{2{,}303 \cdot R} \qquad (1\text{-}127)$$

Scanned with OKEN Scanner

După cum reacția este endotermă sau exotermă, se deosebesc două cazuri:

Cazul I (reacții endoterme)

Constanta K_p crește cu temperatura (v. fig. 1-25), panta dreptei determinată experimental este negativă (tg $\varphi<0$), deci se va deduce pentru ΔH o valoare care în acest caz este pozitivă.

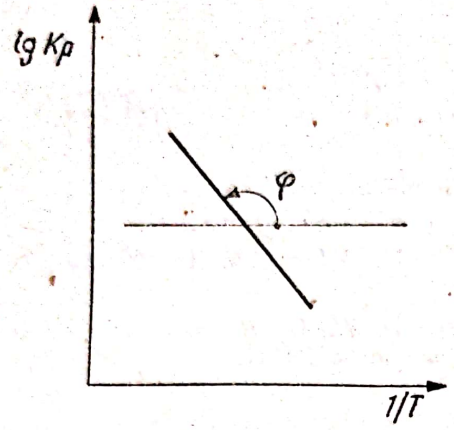


Fig. 1.25. Dependența $K_p = f(\varphi)$ în cazul reacțiilor endoterme.

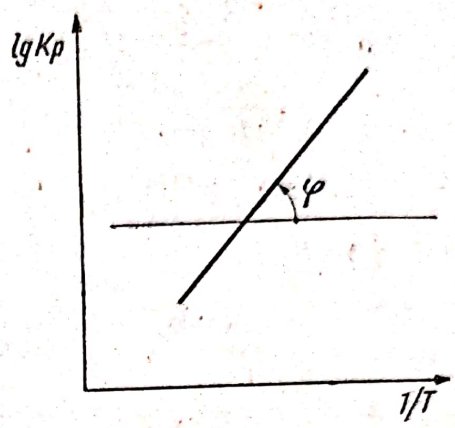


Fig. 1.26. Dependența $K_p = f(\varphi)$ în cazul reacțiilor exoterme.

Cazul II (reacții exoterme)

Constanta K_p scade odată cu creșterea temperaturii (v. fig. 1-26), panta dreptei determinată experimental este pozitivă (tg $\varphi>0$), deci se va deduce din relația (1-127) pentru ΔH o valoare, care de data aceasta este negativă. Se procedează în mod asemănător, pentru calculul lui ΔU.

c) Calculul constantei de echilibru la o temperatură T_2, cunoscînd valoarea acesteia la o altă temperatură T_1 și căldura de reacție pe intervalul de temperatură $[T_1, T_2]$.

Exemple

1. Să se determine expresia dependenței de temperatură a constantei de echilibru K_p, și valoarea acesteia la temperatura de 627°C (900°K), pentru reacția:

$$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2,$$

cunoscînd dependența de temperatură a căldurii de reacție:

$$\Delta H_{(T)} = -10\,000 - 0{,}22 \cdot T + 2{,}85 \cdot 10^{-3} T^2 - 0{,}97 \cdot 10^{-6} \cdot T^3 \text{ cal/mol}$$

și valoarea constantei de echilibru la 25°C (298°K), $K_{p,\,298} = 9{,}9 \cdot 10^4$.

Rezolvare

Înlocuind expresia căldurii de reacție $\Delta H_{(T)}$ în relația (1-121), se obține:

$$\frac{d(\ln K_p)}{dT} = \frac{1}{R}\left(-\frac{10\,000}{T^2} - \frac{0{,}22}{T} + 2{,}85 \cdot 10^{-3} - 0{,}97 \cdot 10^{-6} T\right)$$

Integrînd relația obținută, rezultă:

$$(\ln K_p)_T = \frac{1}{R}\left(\frac{10\,000}{T} - 0{,}22 \ln T + 2{,}85 \cdot 10^{-3} T - 0{,}485 \cdot 10^{-6} T^2\right) + A.$$

Constanta de integrare A se determină înlocuind în ultima relație valoarea cunoscută a constantei de echilibru la temperatura $T=298°K$, $K_p=9,9\cdot10^4$ (Pentru constanta gazelor se ia valoarea $R=2$ cal/mol · °K):

$$2,303\cdot\lg(9,9\cdot10^4)=\frac{1}{2}\left(\frac{10\,000}{298}-0,22\ln298+2,85\cdot10^{-3}\cdot298-0,485\cdot10^{6}\cdot298^2\right)+A$$

din care rezultă: $A=-5,05$

Expresia căutată are forma:

$$(\ln K_p)_T=\frac{1}{R}\left(\frac{10\,000}{T}-0,22\ln T+2,85\cdot10^{-3}T-0,485\cdot10^{-6}T^2\right)-5,05.$$

Înlocuind R și trecînd la logaritmi zecimali, se obține:

$$(\log K_p)_T=\frac{2\,173,9}{T}-0,11\cdot\log T+0,62\cdot10^{-3}\cdot T-0,105\cdot10^{-6}T^2-2,2$$

de unde se deduce valoarea constantei de echilibru la 900°K: $K_{p,\,900}=2,309$. Reacția fiind exotermă, valoarea obținută este mai mică decît cea de la 298°K.

2. Constanta K_p a reacției de echilibru

$$2NO+O_2 \rightleftarrows 2NO_2$$

are valoarea $2,2\cdot10^{-3}$ la 300°C și $8,1\cdot10^{-2}$ la 400°C.

Să se calculeze variația entalpiei de reacție la formarea unui mol de bioxid de azot, presupunînd că aceasta are o valoare constantă pe intervalul de temperatură considerat.

Rezolvare

Metoda I (prin calcul)

Cunoscînd valoarea constantei de echilibru K_p a acestei reacții la două temperaturi diferite, se poate calcula, utilizînd relația (1-125), variația entalpiei de reacție, ΔH.

Întrucît din reacție rezultă 2 moli NO_2, variația entalpiei de reacție la formarea unui mol din acesta va fi $\Delta H'=\Delta H/2$.

Relația (1-125) se utilizează sub forma:

$$\log\frac{(K_p)_{673}}{(K_p)_{573}}=\frac{\Delta H}{2,303\cdot2}=\left(\frac{1}{573}-\frac{1}{673}\right)$$

sau:

$$\log\frac{8,1\cdot10^{-2}}{2,2\cdot10^{-3}}=\frac{\Delta H}{4,6}\;\frac{100}{673\cdot573}$$

de unde se obține:

$$\Delta H=27\,780\text{ cal}=27,78\text{ kcal}$$

iar

$$\Delta H'=\frac{1}{2}\cdot27,78\text{ kcal/mol}=13,89\text{ kcal/mol}.$$

Reacția este deci endotermă ($\Delta H<0$)

Metoda II (grafică)

Se reprezintă grafic $\log K=f\left(\frac{1}{T}\right)$. În acest scop, se utilizează valorile din tabelul de mai jos:

T, °K	$1/T$	$\log K_p$
573	$1,74\cdot10^{-3}$	—2,66
673	$1,48\cdot10^{-3}$	—1,09

Scanned with OKEN Scanner

Reprezentînd grafic aceste valori, rezultă o dreaptă de pantă tg $\varphi = -5\,952{,}4$ (fig. 1-27): înlocuind în relaţia (1-127) rezultă $\Delta H = 27{,}381$, de unde $\Delta H' = 13{,}69$ kcal/mol.

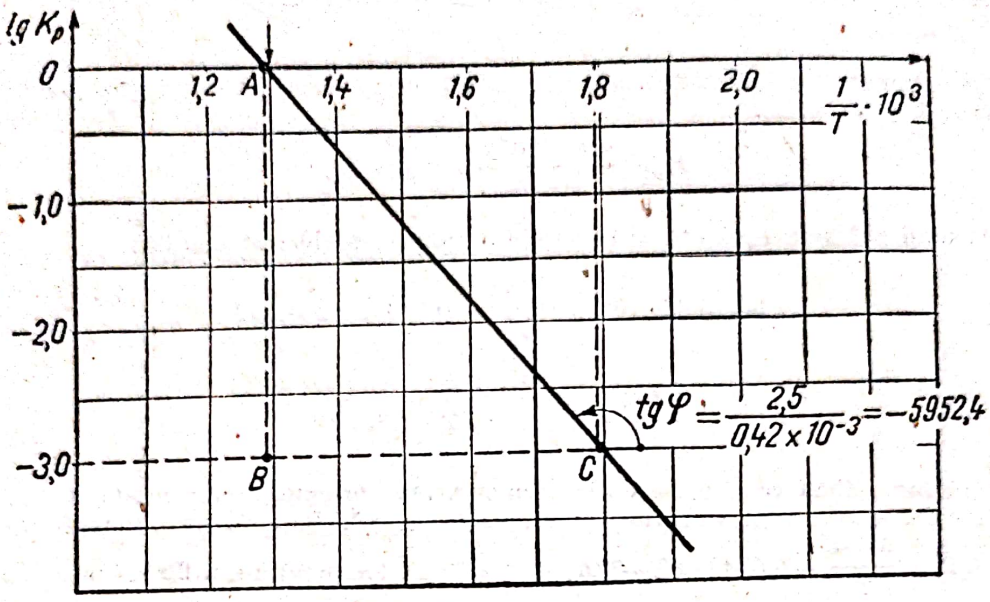


Fig. 1.27.

3. Acidul clorhidric se fabrică industrial prin arderea hidrogenului într-un curent de clor, conform ecuaţiei:

$$H_2 + Cl_2 \rightleftarrows 2\,HCl$$

Cunoscînd că dependenta de temperatură a constantei de echilibru, pentru această reacţie, este dată de ecuaţia:

$$\log K_p = \frac{9\,554}{T} - 0{,}533 \log T - 2{,}42$$

să se calculeze temperatura de reacţie maximă admisă, astfel încît gradul de disociere al acidului clorhidric în elemente să fie mai mic decît 1 %.

Rezolvare

Se notează cu p presiunea totală a amestecului de reacţie şi cu α gradul de disociere în elemente a acidului clorhidric. Amestecul obţinut la echilibru, pornind de la 1 mol de HCl, are caracteristicile prezentate în tabelul de mai jos:

Componentul	Numărul de moli	Fracţia molară	Presiunea parţială
HCl	$1-\alpha$	$1-\alpha$	$(1-\alpha)\cdot p$
Cl_2	$\frac{\alpha}{2}$	$\frac{\alpha}{2}$	$\frac{\alpha}{2}\cdot p$
H_2	$\frac{\alpha}{2}$	$\frac{\alpha}{2}$	$\frac{\alpha}{2}\cdot p$
Total	1	1	p

Constanta de echilibru, va avea expresia:

$$K_p = \frac{p^2_{HCl}}{p^2_{Cl_2} \cdot p^2_{H_2}} = \frac{4(1-\alpha)^2}{\alpha^2}.$$

Cunoscînd expresia constantei de echilibru, se calculează valoarea corespunzătoare gradului de disociere 1 % ($\alpha=0{,}01$).

$$K_p = \frac{4(1-0{,}01)^2}{0{,}01^2} = 3{,}92 \cdot 10^4.$$

Înlocuind valoarea obținută în ecuația din enunțul problemei, rezultă:

$$\log (3{,}92 \cdot 10^4) = \frac{9\,554}{T} - 0{,}533 \log T - 2{,}42$$

sau:

$$\frac{9\,554}{T} - 0{,}533 \log T - 7{,}01 = 0.$$

Rezolvînd ultima ecuație, se obține temperatura corespunzătoare gradului de disociere de 1 %. Pentru rezolvare, se va recurge la o metodă grafică. În acest scop, se reprezintă grafic expresia $f(T) = \frac{9\,554}{T} - 0{,}533 \log T - 7{,}01$, în funcție de temperatură, u ilizînd tabelul de valori de mai jos:

T, °K	300	700	1 000	1 300
$f(T)$	23,51	5,12	0,945	—1,32

Întrucît funcția $f(T)$ își schimbă semnul pe intervalul [1 000, 1 300], soluția ecuației $f(T)=0$ aparține acestui interval. Pentru a obține o precizie mai mare, se construiește un alt tabel cu valori ale temperaturii cuprinse în intervalul [1 050, 1 250]:

T, °K	1 050	1 100	1 150	1 200	1 250
$f(T)$	0,48	0,054	—0,33	—0,69	—1,0

În urma reprezentării grafice curba obținută intersectează abscisa în punctul $T=1\,106$ (v. fig. 1·28).

Temperatura de reacție trebuie să fie deci maximum 1 106°K (833°C).

4. Pentru reacția de reducere a CO_2 cu cocs:

$$CO_2 + C \rightleftharpoons 2CO$$

s-a determinat experimental următoarea evoluție a constantei de echilibru în raport cu temperatura:

t, °C	500	600	700	800	900	1 000	1 100	1 300	1 500	1 700
$\log K_p$	—2,49	—1,12	—0,05	0,82	1,55	2,12	2,65	3,48	4,1	4,68

Să se determine dependența de temperatură a compoziției în oxid de carbon la echilibru a amestecului gazos, pentru presiunile de 0,1 at, 0,5 at și 1 at. Să se reprezinte grafic și să se explice rezultatul obținut (Se presupune că faza gazoasă este alcătuită numai din CO și CO_2).

Rezolvare

Se notează cu x — fracția molară a CO și cu p — presiunea totală a amestecului gazos. Presiunile parțiale ale CO și CO_2 sînt:

$$p_{CO} = x \cdot p \quad \text{și} \quad p_{CO_2} = (1-x)p.$$

Scanned with OKEN Scanner

Constanta de echilibru se calculează cu relația:

$$K_p = \frac{p^2_{CO}}{p_{CO_2}} = \frac{x^2 p^2}{(1-x)p} = \frac{x^2 p}{1-x};$$

De unde:

$$x = \frac{-K_p + \sqrt{K_p^2 + 4 \cdot K_p \cdot p}}{2 \cdot p};$$

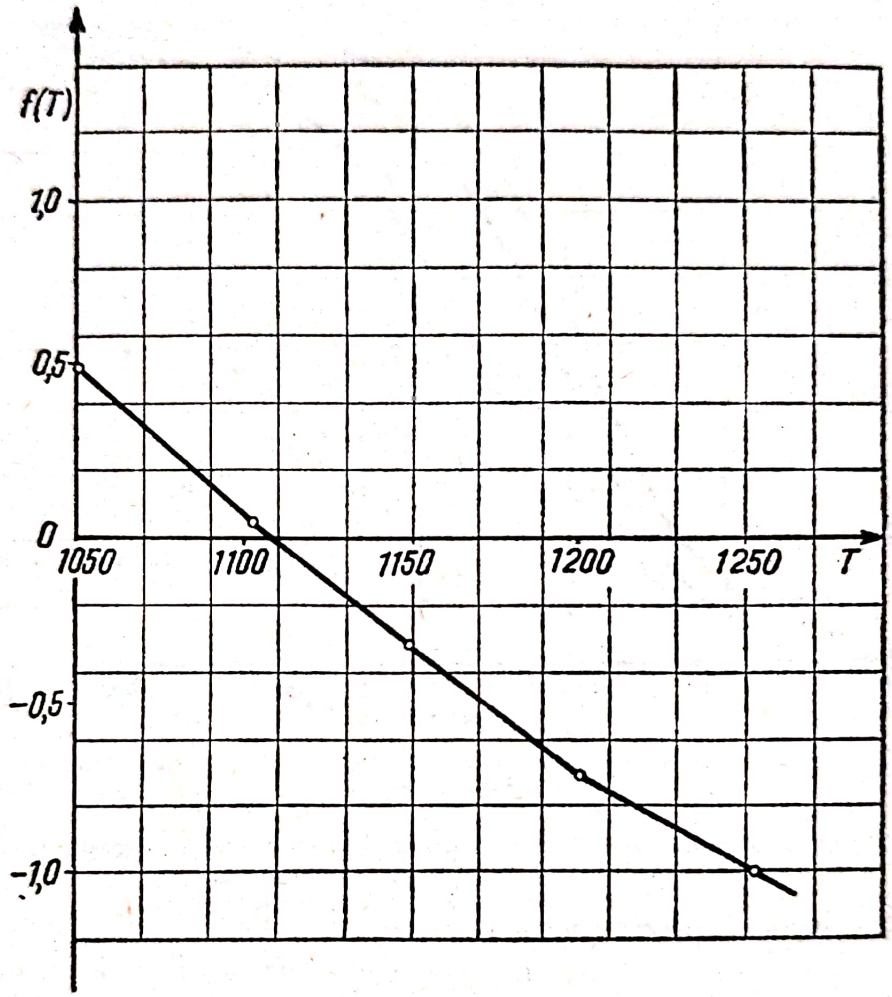


Fig. 1.28.

Utilizînd ultima relație dedusă, se calculează compoziția x în oxid de carbon pentru cele trei presiuni. Rezultatele se prezintă sub formă de tabel și grafic (v. fig. 1.29).

$p=0,1$ at

t, °C	500	600	700	800	900	1 000
K_p	0,003	0,076	0,89	6,61	35,48	131,82
x	0,16	0,57	0,90	0,98	1,00	1,00

$p=0,5$ at

t, °C	500	600	700	800	900	1 000	1 100	1 200	1 300
x	0,075	0,32	0,71	0,93	0,98	0,990	0,998	0,999	1,00

Scanned with OKEN Scanner

$p=1$ at

t, °C	500	600	700	800	900	1 000	1100	1 200
x	0,05	0,24	0,60	0,88	0,97	0,99	0,99	0,99

Din fig. 1.29 se observă că atunci cînd presiunea crește, conținutul în oxid de carbon scade. Aceasta se explică prin faptul că reacția în sensul formării CO are loc cu creștere de volum.

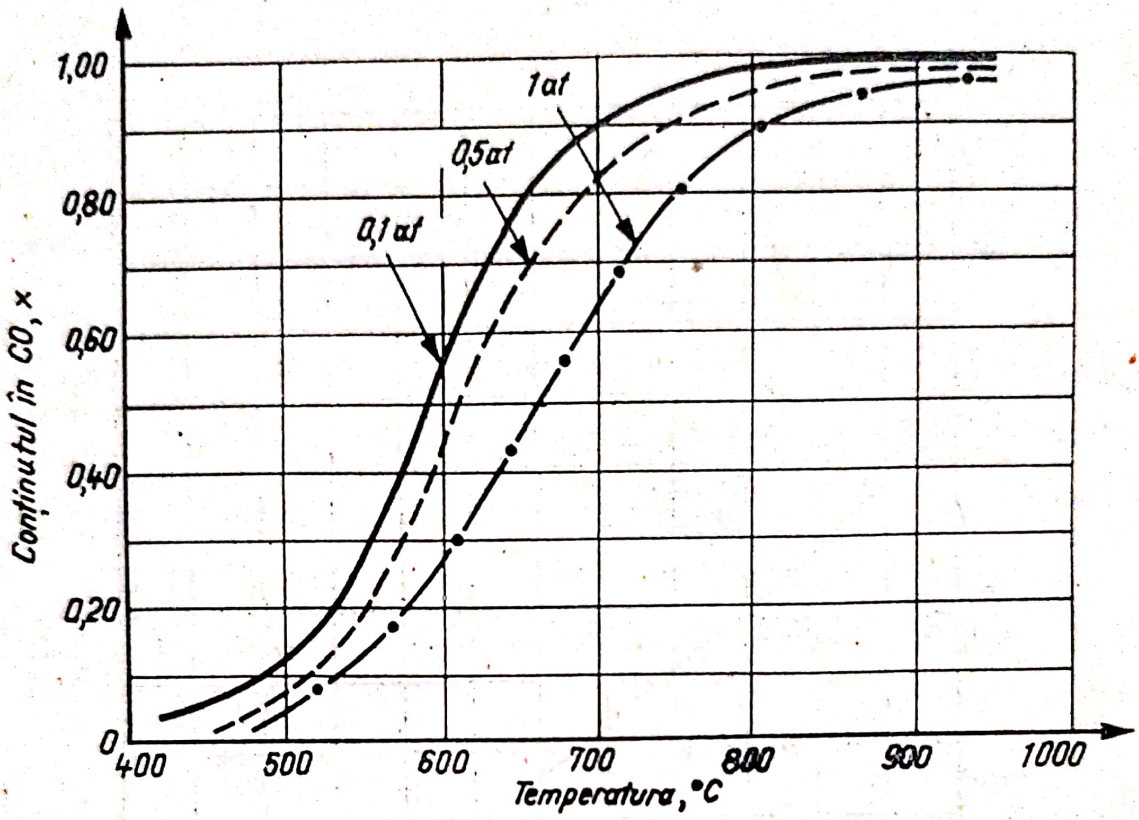


Fig. 1.29.

De asemenea, se constată o creștere a compoziției în oxid odată cu creșterea temperaturii. Aceasta este o consecință a faptului că reacția este endotermă.

5. Pentru reacția de hidrogenare a propenei:

$$C_3H_6+H_2 \rightleftarrows C_3H_8$$

s-a determinat, că dependența de temperatură a constantei de echilibru este dată de relația:

$$\log K_p=\frac{5\,660}{T}-2{,}961\cdot\log T+0{,}7668\cdot10^{-3}T-0{,}1764\cdot10^{-6}T^2+2{,}19.$$

Să se determine conținutul în propan al amestecului la echilibru format, la 800°K și 2 at, din 1 mol propenă și 1 mol H_2.

Rezolvare

Se introduc notațiile:

y=numărul de moli de propan rezultați la echilibru din 1 mol C_3H_6 și 1 mol H_2;
p=presiunea totală de lucru.

La echilibru, amestecul obținut din 1 mol C_3H_6 și 1 mol H_2 va avea compoziția dată în următorul tabel:

Scanned with OKEN Scanner

Componentul	Numărul de moli	Fracția molară	Presiunea parțială
C_3H_6	$1-y$	$\frac{1-y}{2-y}$	$\frac{1-y}{2-y}\cdot p$
H_2	$1-y$	$\frac{1-y}{2-y}$	$\frac{1-y}{2-y}\cdot p$
C_3H_8	y	$\frac{y}{2-y}$	$\frac{y}{2-y}\cdot p$
Total	$2-y$	1	p

constanta de echilibru, K_p, este dată de expresia:

$$K_p=\frac{p_{C_3H_8}}{p_{H_2}\cdot p_{C_3H_6}}=\frac{y(2-y)}{(1-y)\cdot p}$$

Extrăgînd pe y din ultima relație, se obține:

$$y=\frac{(pK_p+1)\pm\sqrt{pK_p+1}}{pK_p+1}$$

La 800°K : $\log K_p=1{,}17$, deci $K_p=14{,}77$.
Rezultă:

$$[y_{1,2}=\frac{2\cdot 14{,}77+1\pm\sqrt{2\cdot 14{,}77+1}}{2\cdot 14{,}77+1}$$

$y_1=1{,}18$ și $y_2=0{,}82$.

Întrucît s-a pornit de la 1 mol C_3H_6, $y\leqslant 1$. Se alege prin urmare soluția: $y=0{,}82$. Amestecul la echilibru, conține deci 0,82 moli de propan.

6. Constanta de echilibru pentru reacția de descompunere termică a pietrei de var:

$$CaCO_{(s)} \rightleftharpoons CaO_{(s)}+CO_{2(g)}$$

este dată de ecuația: $\log K_p=7{,}3-\frac{8\,500}{T}$

Se cere:

1) Să se calculeze presiunea parțială a bioxidului de carbon format la echilibru, într-un vas vidat în prealabil, prin descompunerea unui exces de carbonat de calciu la 800°C.

2) Să se calculeze variația entalpiei de reacție pe intervalul 800—900°C (pe care aceasta va fi considerată constantă). Să se verifice rezultatul obținut, cunoscînd căldura de reacție la volum constant pentru această reacție $\Delta U=36{,}85$ kcal, la 800°C.

Rezolvare

1) Faza gazoasă rezultată prin descompunere va conține CO_2 pur, deci $K_p=p_{CO_2}$. Presiunea parțială cerută, p_{CO_2}, se calculează înlocuind K_p în ecuația din enunț:

$$\log p_{CO_2}=7{,}3-\frac{8\,500}{800+273}$$

din care rezultă: $p_{CO_2}\approx 0{,}24$ at.

Scanned with OKEN Scanner

2) Se utilizează ecuația (1—125):

$$\log (K_p)_{T2} - \log (K_p)_{T1} = \frac{\Delta H}{2{,}303\ R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

Înlocuind în ecuația lui van't Hoff se obține:

$$8\,500\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) = \frac{\Delta H}{2{,}303\ R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

de unde:

$$\Delta H = 2{,}303\ R \cdot 8\,500$$

Folosind pentru R valoarea 2 cal/mol · °K, rezultă $\Delta H = 39\,100$ cal/mol.

Verificare:

Variația numărului de moli în reacția de descompunere a $CaCO_3$ este $\Delta n = 1$.

$\Delta H - \Delta n \cdot RT = \Delta U$, deci înlocuind se obține:

$\Delta H = \Delta n \cdot RT + \Delta U = 2 \cdot 1\,073 + 36\,850 = 38\,996$ cal/mol

ezultat care este satisfăcător, comparativ cu cel obținut mai sus ($\Delta H = 39\,100$ cal/mol).

Probleme propuse

1. Încălzind bioxidul de azot la o anumită temperatură, într-un vas închis, se stabilește echilibrul:

$$2NO_2 \rightleftharpoons 2NO + O_2$$

Cunoscîndu-se concentrațiile la echilibru: $C_{NO} = 0{,}12$ moli/l, $C_{O_2} = 0{,}06$ moli/l și $C_{NO_2} = 0{,}02$ moli/l, să se calculeze valoarea constantei de echilibru K_c.

2. Încălzind pentaclorura de fosfor, aceasta disociază conform reacției:

$$PCl_5 \rightleftharpoons PCl_3 + Cl_2$$

Descompunînd un mol PCl_5 la o temperatură dată, într-un vas de 8 l, s-au obținut 0,8 moli Cl_2. Să se calculeze valoarea constantei de echilibru K_c, la această temperatură.

3. Într-un vas de reacție se realizează sinteza amoniacului la temperatura T, din a moli N_2 și b moli H_2. La stabilirea echilibrului, presiunea totală este p at și amestecul conține X moli NH_3. Să se determine expresia constantei de echilibru K_p a reacției în funcție de a, b, X și p.

4. Se introduc 0,06 moli oxid de azot pur într-un recipient închis, de 2 l, la temperatura de 2000°K. În aceste condiții are loc descompunerea oxidului de azot, conform reacției:

$$NO \rightleftharpoons 1/2N_2 + 1/2O_2$$

Cunoscîndu-se valoarea constantei de echilibru a reacției $K_c = 60$, să se determine concentrațiile celor trei componente, la echilibru.

5. Să se deducă relațiile dintre K_c, K_p și K_x pentru următoarele reacții la echilibru, în fază gazoasă (la temperatura T°K):

1) $4HCl + O_2 \rightleftharpoons 2Cl_2 + 2H_2O$

2) $H_2O + CO \rightleftharpoons H_2 + CO_2$

3) $2O_3 \rightleftharpoons 3O_2$

4) $H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI$

5) $PCl_5 \rightleftharpoons PCl_3 + Cl_2$

6. Într-un balon de 0,5 l se încălzelc $4 \cdot 10^{-3}$ moli I_2 la 1000°C, sub o presiune de 1,2 at obținîndu-se un grad de disociere a moleculelor de iod în atomi, $\alpha = 0{,}18$. Să se determine valorile constantelor de echilibru K_p și K_x în aceste condiții, pentru reacția de disociere a iodului.

Scanned with OKEN Scanner

7. Să se calculeze presiunile parțiale ale PCl_5, PCl_3 și Cl_2 la echilibru, dacă se încălzește la 250°C un amestec echimolecular de Cl_2 și PCl_5, presiunea totală la echilibru fiind $p=3{,}6$ at Se dă valoarea constantei de echilibru pentru reacția de formare a PCl_5 în aceste condiții, $K_p=1{,}78$

8. Substanța A disociază în fază gazoasă după o reacție de echilibru, dată de ecuația chimică:

$$A \rightleftharpoons R+S$$

Să se determine dependența gradului de disociere a substanței A în funcție de presiunea de lucru p și constanta de echilibru, K_p, a reacției. Să se explice dependența de presiune a gradului de disociere.

9. Ce efect va avea ridicarea presiunii asupra următoarelor echilibre:

1) $CO_{2(g)}+H_{2(g)} \rightleftharpoons H_2O_{(g)}+CO_{(g)}$

2) $SO_{2(g)}+1/2O_{2(g)} \rightleftharpoons SO_{3(g)}$

3) $CaCO_{3(s)} \rightleftharpoons CaO_{(s)}+CO_{2(g)}$

4) $PCl_{5(g)} \rightleftharpoons PCl_{3(g)}+Cl_{2(g)}$

5) $H_2S_{(g)}+CO_{2(g)} \rightleftharpoons COS_{(g)}+H_2O_{(g)}$

6) $N_2O_{4(g)} \rightleftharpoons 2NO_{2(g)}$

7) $N_{2(g)}+3H_{2(g)} \rightleftharpoons 2NH_{3(g)}$

10. La 0°C și 1 at, constanta de echilibru a reacției:

$$N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$$

are valoarea $K_p=0{,}05$. Se cere:

1) Să se calculeze creșterea gradului de disociere, atunci cînd presiunea scade de la 1 at la 0,5 at (menținînd temperatura la 0°C).

2) Menținînd temperatura la aceeași valoare (de 0°C), să se calculeze presiunea minimă necesară astfel încît gradul de disociere să aibă valoarea maximă 0,01.

11. Să se determine creșterea concentrației în ester la echilibru, pentru reacția:

$$CH_3COOH+C_2H_3OH \rightleftharpoons CH_3COOC_2H_5+H_2O$$

atunci cînd raportul molar $C_2H_5OH : CH_3COOH$ crește de la 1 : 1 la 2 : 1. Se dă constanta de echilibru, pentru condițiile de lucru, $K_c=4$.

12. Plecînd de la un amestec gazos care conține 6 % SO_2 și 12 % O_2 la 1 at și 530°C, s-a determinat la echilibru o conversie a SO_2 în SO_3 egală cu 90 %. Să se determine valoarea constantei de echilibru K_p a reacției de oxidare a SO_2, în condițiile descrise mai înainte.

13. Reacția reversibilă reprezentată prin ecuația:

$$A+B \rightleftharpoons D$$

are constanta de echilibru $K_c=1$.

Concentrația inițială a substanței A fiind 1 mol/l, să se calculeze de cîte ori crește concentrația la echilibru a produsului D, dacă concentrația inițială a reactantului B crește de la 1 mol/l la 4 moli/l.

14. Reacția de descompunere termică a *n*-hexanului în propenă și propan

$$C_6H_{14} \rightleftharpoons C_3H_6+C_3H_8$$

la 300°C și 1 at, are constanta de echilibru $K_p=0{,}9$. Să se determine modificarea conversiei la echilibru, care ar avea loc în prezența vaporilor de apă dacă aceștia reprezintă 40 % (în volume) în amestecul de reacție, presiunea menținîndu-se la 1 at și temperatura la 300°C.

Scanned with OKEN Scanner

15. Se efectuează următoarele experienţe: a) Într-un vas de reacţie, se disociază 1 mol I_2 la 900°C, conform reacţiei

$$I_2 \rightleftarrows 2I$$

Presiunea din vas la stabilirea echilibrului este de 2 at, iar constanta de echilibru $K_p = 0{,}108$. b) Într-o a doua experienţă, se introduce într-un vas de reacţie identic 1 mol I_2 şi 1 mol argon la 900°C. după stabilirea echilibrului, în aceste condiţii, se măreşte volumul vasului pînă în momentul în care presiunea internă devine egală cu 2 at.

Să se compare gradele de disociere ale iodului în cele două cazuri date.

16. Să se calculeze ce efect se va înregistra asupra raportului molar $CO_2 : CO$ la echilibru pentru reacţia:

$$CO + \frac{1}{2} O_2 \rightleftarrows CO_2$$

dacă presiunea se măreşte la temperatură constantă pînă la reducerea volumului cu 50%.

17. Constanta K_p a reacţiei de oxidare a bioxidului de sulf

$$SO_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightleftarrows SO_3$$

are valoarea 50 la temperatura de 500°C şi 20,5 la 550°C. Să se calculeze variaţia entalpiei de reacţie la oxidarea unui mol de SO_2, presupunînd că aceasta are o valoare constantă pe intervalul considerat şi să se precizeze dacă reacţia este endotermă sau exotermă.

18. La descompunerea termică a carbonatului de calciu

$$CaCO_{3(s)} \rightleftarrows CaO_{(s)} + CO_{2(g)}$$

presiunea parţială a CO_2 la echilibru este de 6 mm Hg la 900°K şi respectiv de 48 mm Hg la 1 000°K. Se cere: 1) Să se indice fără a efectua vreun calcul dacă reacţia de descompunere este endotermă sau exotermă. 2) Să se calculeze variaţia entalpiei reacţiei de descompunere pe intervalul de temperatură considerat, presupunînd că aceasta este constantă în intervalul respectiv de temperatură.

19. Cunoscînd dependenţa de temperatură a constantei de echilibru, să se arate dacă următoarele reacţii sînt endoterme sau exoterme:

a) $2H_2 + O_2 \rightleftarrows 2H_2O$; $\log K_p = \frac{26\,116}{T} - 3{,}5$

b) $C + H_2O \rightleftarrows CO + H_2$; $\log K_p = \frac{6\,740}{T} + 4{,}1$

c) $CO + 2H_2 \rightleftarrows CH_3OH$; $\log K_p = \frac{3\,724}{T} - 19{,}5$

d) $CH_4 + H_2O \rightleftarrows CO + 3H_2$; $\log K_p = \frac{9\,874}{T} + 17{,}2$

e) $C_2H_5OH \rightleftarrows CH_3CHO + H_2$; $\log K_p = \frac{2\,492}{T} + 4{,}8$

f) $C_2H_4 + H_2O \rightleftarrows C_2H_5OH$; $\log K_p = \frac{2\,410}{T} - 6{,}71$

Scanned with OKEN Scanner

20. Cunoscînd dependența de temperatură a constantei de echilibru să se calculeze variația entalpiei de reacție pentru următoarele echilibre chimice:

a) $H_2+Cl_2 \rightleftharpoons 2HCl$; $\left[\log K_p = \frac{9\,586}{T} - 2{,}6\right.$

b) $CH_4+2H_2O \rightleftharpoons CO_2+4H_2$; $\log K_p = -\frac{7\,674}{T} + 10{,}8$

presupunînd că ΔH este constant pe intervalul de temperatură considerat.

1.10. APLICAȚII DE CALCUL PRIVIND DISOCIAȚIA ELECTROLITICĂ

1.10.1. GRAD DE DISOCIERE ELECTROLITICA

Prin *disociație electrolitică* se înțelege procesul (reversibil) de „descompunere" prin dizolvare în apă[1] sau topire a unor substanțe în *ioni*, care permit astfel trecerea curentului electric (v. mai departe cap. 1.11. Electroliza). Astfel de substanțe se numesc *electroliți* și din această categorie fac parte acizii, bazele și sărurile. În opoziție cu aceștia, *neelectroliții* sînt substanțele care în soluție apoasă sau în topitură nu se desfac în ioni, prin urmare nu permit trecerea curentului electric (de exemplu: zahărul, glucoza, alcoolul metilic, acetaldehida, acetona etc.)

Descompunerea (desfacerea, disocierea) moleculelor de electroliți, la dizolvarea în apă, în ioni pozitivi (cationi) și negativi (anioni) are loc într-o măsură diferită, în funcție de natura electrolitului, concentrația soluției, temperatură etc. Se numește *grad de disociere*, α, al unui electrolit, la o anumită temperatură și concentrație a acestuia în soluție, raportul dintre numărul de molecule disociate în ioni și numărul total de molecule dizolvate. Valoarea lui α este întotdeauna subunitară ($\alpha<1$), ea tinzînd către unu ($\alpha\to1$) cînd concentrația C a soluției tinde către zero ($C\to0$) sau cînd diluția V tinde către infinit $\left(V\to\infty;\ V=\frac{1}{C}\right)$; în calcule se utilizează adesea exprimarea procentuală a gradului de disociere, numită procent de disociere $P_{dis}=100\,\alpha$. De exemplu, dacă din fiecare 150 molecule de electrolit, 84 molecule s-au descompus în ioni, gradul de disociere va fi: $\alpha=\frac{84}{150}=0{,}56$, sau procentual; $P_{dis}=56\%$.

După mărimea gradului de disociere, electroliții se împart în *electroliți tari și electroliți slabi*.

Electroliți tari. Din această categorie se consideră că fac parte acele substanțe care au gradul de disociere relativ mare (de obicei $\alpha\geqslant0{,}5$, în soluții

[1] în alte cazuri: alcooli (CH_3OH, C_2H_5OH), CH_3COOH, NH_3 lichid etc.

de concentrație 0,1 n) și acesta nu variază decît puțin cu modificarea concentrației soluției. Electroliți tari sînt:

— toate sărurile: KCl, NaBr, $NaNO_3$, Na_2SO_4, K_2CO_3, CH_3COONa, NH_4Cl, KCN etc.
— hidroxizii solubili ai metalelor (bazele tari): NaOH, KOH, $Ba(OH)_2$
— acizii minerali (acizii tari): H_2SO_4, HNO_3, H_3PO_4, HCl etc.

Electroliți slabi. Din această categorie fac parte toate substanțele care au gradul de disociere mic, chiar în soluții foarte diluate și acesta scade rapid odată cu creșterea concentrației soluției. Printre electroliții slabi se numără:

— acizii organici: CH_3COOH, C_6H_5COOH, $CH_2=CHCOOH$, HCN etc.
— unii dintre acizii anorganici: H_2SO_3, H_2S, H_2CO_3 etc.
— amoniacul și aminele: NH_3, CH_3NH_2, $(CH_3)_2NH$, $(CH_3)_3N$, $C_6H_5NH_2$ etc

Notă: Evident că se poate considera și o categorie intermediară de electroliți, *electroliții medii*, cei care au gradul de disociere de mărime medie (de obicei $\alpha=0{,}05 \ldots 0{,}5$).

Referitor la descompunerea în ioni a moleculelor substanțelor prin disociație electrolitică, pentru înțelegerea corectă a semificației gradului de disociere α al acestora, este necesar să se facă unele precizări, fără intenția de a se trata în mod exhaustiv această problemă:

a) Acizii tari și slabi, precum și bazele slabe, ale căror molecule sînt în stare pură neutre (neionizate), formează ioni la dizolvarea lor în apă prin reacții cu moleculele acesteia.

Exemple:

$$\underset{\text{acid bromhidric}}{H{-}Br} + \underset{\text{apă}}{H_2O} \rightleftharpoons \underset{\text{ion de hidroniu}}{H_3O^+} + \underset{\text{ion de bromură}}{Br^-}$$

$$\underset{\text{acid benzoic}}{C_6H_5COOH} + \underset{\text{apă}}{H_2O} \rightleftharpoons \underset{\text{ion de hidroniu}}{H_3O^+} + \underset{\text{ion de benzoat}}{C_6H_5COO^-}$$

$$\underset{\text{anilină}}{C_6H_5NH_2} + \underset{\text{apă}}{H_2O} \rightleftharpoons \underset{\text{ion de fenilamoniu}}{C_6H_5\overset{+}{N}H_2} + \underset{\text{ion de hidroxil}}{HO^-}$$

Ionizarea substanțelor de tipul celor de mai sus se produce cu un anumit *grad de ionizare* α; acesta reprezintă fracțiunea din numărul total de molecule care formează ioni prin reacție cu apa:

$$\alpha = \frac{\text{număr de molecule ionizate}}{\text{număr total de molecule dizolvate}}$$

Scăderea în aceste cazuri a gradului de ionizare α, odată cu creșterea concentrației electrolitului în soluția apoasă, se explică prin deplasarea echilibrului chimic spre formarea de molecule electroneutre, în conformitate cu principiul lui Le Chatèlier și a legii acțiunii maselor (v. cap. 1.9. Echilibre chimice).

b) Sărurile de orice fel și bazele tari (hidroxizii metalelor alcaline și alcalino-pămîntoase) au moleculele formate din ioni în orice stare fizică: solidă, lichidă, gazoasă, și în soluție, sînt deci complet disociate în ioni; în soluțiile lor nu poate fi vorba deci de echilibre ionice, așa că legea acțiunii maselor nu se aplică. Faptul că în cazul soluțiilor unor astfel de electroliți (tari), de concen-

Scanned with OKEN Scanner

traţii finite, la determinarea experimentală a gradului de disociere α(din conductibilitatea soluţiilor sau prin alte metode) se obţin întotdeauna valori mai mici decît unitatea ($\alpha<1$), aşa cum ar trebui să rezulte din punct de vedere teoretic, se explică prin interacţiunea electrostatică dintre ioni de semn contrar, care are drept rezultat formarea de *perechi de ioni* (sau alte forme) prin care se împiedică mobilitatea ionilor în soluţie, reducîndu-se astfel „activitatea" lor. Toate proprietăţile acestor soluţii (scăderea presiunii de vapori, creşterea punctului de fierbere, scăderea punctului de solidificare, presiunea osmotică, conductibilitatea electrică etc), care depind de concentraţia ionilor, se manifestă ca şi cum numărul ionilor din soluţie ar fi mai mic decît cel care trebuie să rezulte din formula stoechiometrică a substanţei dizolvate (v. cap. 1.5. Comportarea electroliţilor în soluţie). De aceea, gradul de disociere α al electroliţilor tari, determinat experimental pentru soluţiile lor la diferite concentraţii este un grad de disociere „aparent"; acesta se micşorează odată cu creşterea concentraţiei soluţiei, datorită micşorării mobilităţii ionilor, cum s-a arătat mai înainte şi creşte prin diluarea cu apă a soluţiei, datorită măririi activităţii ionilor, ca urmare a creşterii distanţei medii dintre ei, ceea ce le reduce posibilitatea asocierii cu formarea perechilor de ioni inactive.

Se înţelege deci faptul că sărurile şi bazele tari în stare solidă cristalizează nu conduc curentul electric, datorită imobilizării ionilor lor în nodurile reţelei; numai în soluţie apoasă sau în topitură este posibil acest lucru, ca urmare a măririi mobilităţii ionilor (creşte procentul de ioni activi).

În conformitate cu cele prezentate pînă aici se poate arăta în concluzie modul cum se descompun în ioni moleculele diferitelor substanţe, prin disociaţie electrolitică:

Moleculele acizilor se descompun în ioni de hidrogen încărcaţi pozitiv şi ioni de resturi acide încărcaţi negativ. În cazul acizilor polibazici, moleculele lor se disociază *în trepte* şi din ce în ce mai greu. De exemplu, în cazul acidului ortofosforic există trei trepte de disociere, fiecare caracterizată printr-un grad de disociere (ionizare) dat în paranteză, valorile respective fiind raportate la o soluţie 0,1n H_3PO_4:

treapta I

$$H_3PO_4 \rightleftarrows H^+ + \underbrace{H_2PO_4^-}_{\text{fosfat primar (biacid)}} \qquad (\alpha_1 = 0{,}239)$$

treapta a II-a:

$$H_2PO_4^- \rightleftarrows H^+ + \underbrace{HPO_4^{2-}}_{\text{fosfat secundar (monoacid)}} \qquad (\alpha_1 = 0{,}111 \cdot 10^{-2})$$

treapta a III-a:

$$HPO_4^{2-} \rightleftarrows H^+ + \underbrace{PO_4^{3-}}_{\text{fosfat terţiar}} \qquad (\alpha_2 = 0{,}379 \cdot 10^{-5})$$

Treptele superioare de disociere se realizează într-o proporţie mai mare prin creşterea diluţiei (micşorarea concentraţiei) soluţiei.

Scanned with OKEN Scanner

Moleculele bazelor tari se descompun în ioni metalici încărcaţi pozitiv şi ioni de hidroxil încărcaţi negativ (de exemplu: $Na^+ + HO^-$).

Moleculele sărurilor se descompun în ioni metalici încărcaţi pozitiv şi ioni de resturi acide încărcaţi negativ (de exemplu: $2Na^+ + SO_4^{2-}$):

Moleculele sărurilor acide se disociază în trepte, de exemplu:

$$NaHSO_3 \rightleftarrows Na^+ + HSO_4$$

$$HSO_4^- \rightleftarrows H^+ + SO_4^{2-}$$

Gradul de disociere al treptei a doua este foarte mic şi de aceea soluţia sării acide conţine o cantitate neînsemnată de ioni de hidrogen.

Moleculele sărurilor bazice se descompun în ionii resturilor bazice, încărcaţi pozitiv şi ionii resturilor acide, încărcaţi negativ, de exemplu:

$$Fe(OH)Cl_2 \rightleftarrows Fe(OH)^{2+} + 2Cl^-$$

1.10.2. ACTIVITĂŢI IONICE

După cum se ştie, *starea ideală*, în care ionii de semn contrar nu se influenţează reciproc, este o stare limită care se atinge numai la diluţie infinită (concentraţie zero). În soluţii obişnuite însă, de concentraţii finite, numai o fracţiune, f, din numărul total de ioni este disponibilă determinînd proprietăţi ca: scăderea presiunii de vapori, creşterea punctului de fierbere, scăderea punctului de solidificare, presiunea osmotică, conductibilitatea electrică etc. Mărimea f se numeşte *coeficient de activitate*. Se numeşte *activitate*, a, fracţiunea f din concentraţia C care contribuie efectiv („activ") la fenomenele din soluţie mai sus menţionate:

$$a = fC. \tag{1-128}$$

Valorile numerice ale lui f sînt deci subunitare ($f<1$), depind de electrolit, concentraţia acestuia, temperatură şi se pot determina din oricare din proprietăţile substanţelor în soluţie enumerate mai înainte. Numai pentru o soluţie ideală $f=1$ şi deci $a=C$. Se menţionează că în calcule aproximative şi la diluţii suficient de mari („diluţii infinite"), activitatea a se poate înlocui cu concentraţia C.

Aşa cum s-a arătat anterior (v. cap. 1.5, pag. 63) coeficientul izotonic i, reprezintă raportul dintre numărul de particule disponibile efectiv în soluţie şi numărul de particule care s-ar afla în soluţie în absenţa disocierii. Notînd: n=numărul de ioni care se pot forma prin disocierea unei molecule de electrolit şi n_0= numărul de molecule dizolvate, conform definiţiei date rezultă că:

$$i = \frac{n_0[1+\alpha(n-1)]}{n_0}, \text{ sau } \alpha = \frac{i-1}{n-1} \tag{1-129}$$

În acest mod, odată cu determinarea experimentală a coeficientului izotonic i, rezultă şi gradul de disociere α pentru substanţa respectivă, la concentraţia dată a soluţiei acesteia.

Scanned with OKEN Scanner

Exemple

1. O soluție care conține 20,01 g K_2SO_4 în 230 g apă se solidifică la $t_s = -1{,}83°C$. Să se determine gradul de disociere aparent al K_2SO_4 în această soluție (constanta criscopică a apei este $K_c = 1{,}86$).

Rezolvare

$M_{K_2SO_4} = 174$ Conform relației (1—40): $t_c = 1{,}86 \dfrac{1\,000 \cdot 20{,}01}{174 \cdot 230} = 0{,}93°C$.

Conform relației (1—51): $i = \dfrac{1{,}83}{0{,}93} = 1{,}968$.

Aplicînd relația (1—129): $\alpha = \dfrac{1{,}968 - 1}{3 - 1} = 0{,}484$; $P_{dis} = 48{,}4\,\%$.

2. Presiunea osmotică a unei soluții de KCl de concentrație 7,45 g/l este de 4,032 at la 0°C. Să se determine gradul ce disociere aparent al KCl în această soluție.

Rezolvare

$M_{KCl} = 74{,}5$. Aplicînd relația (1—49): $\pi = 7{,}45 \dfrac{0{,}082 \cdot 273}{74{,}5} = 2{,}238$ at.

Conform relației (1—51): $i = \dfrac{4{,}032}{2{,}238} = 1{,}8$. Deci $\alpha = \dfrac{1{,}8 - 1}{2 - 1} = 0{,}8$; $P_{dis} = 80\,\%$.

3. Să se determine gradul de disociere aparent al acidului acetic în soluție 0,01 n, dacă 5 ml din această soluție conține $3{,}13 \cdot 10^{19}$ particule (molecule și ioni) din substanța dizolvată.

Rezolvare

În absența disocierii, în 5 ml soluție CH_3COOH 0,01 n ar trebui să fie: $\dfrac{5}{1\,000} \cdot 0{,}01 \cdot$ $\cdot 6{,}023 \cdot 10^{23} = 3{,}0115 \cdot 10^{19}$ particule (molecule) de CH_3COOH. Deci $i = \dfrac{3{,}13 \cdot 10^{19}}{3{,}0115 \cdot 10^{19}} = 1{,}0393$.

Aplicînd relația (1—129):

$$\alpha = \frac{1{,}0393 - 1}{2 - 1} = 0{,}0393;\ P_{dis} = 3{,}93\,\%.$$

1.10.3. CONCENTRAȚIA IONILOR ÎN SOLUȚIE

Concentrația ionilor dintr-o soluție se exprimă în mod obișnuit prin numărul de ioni-gram (i.g.) conținuți într-un litru de soluție. Un ion-gram reprezintă cantitatea în grame dintr-un ion, numeric egală cu masa sa exprimată în unități atomice de masă (u.a.m.); de exemplu, un ion-gram de K^+ este egal cu 39 g, un ion-gram de HO^- este egal cu 17g, un ion-gram de SO_4^{2-} este egal cu 96 g etc.

Concentrația unui anumit tip de ioni, C' [ioni-g/l], depinde de concentrația totală a electrolitului dizolvat, C [moli/l], de gradul de disociere al acestuia,

Scanned with OKEN Scanner

α, și de numărul, n', din acel tip de ioni existenți într-o moleculă de electrolit, între aceste mărimi existînd deci următoarea relație:

$$C' = C\alpha n'. \qquad (1\text{-}130)$$

Exemple

1. Să se determine concentrația ionilor H^+ și CH_3COO^- într-o soluție CH_3COOH $2{,}18 \cdot 10^{-4}$ m, cunoscînd că procentul său de disociere în această soluție este de 24,8%.

Rezolvare

Aplicînd relația (1—130): $C_{H^+} = C_{CH_3COO^-} = 2{,}18 \cdot 10^{-4} \cdot 0{,}248 \cdot 1 = 5{,}4064 \cdot 10^{-5}$ i.g./l.

2. Să se determine concentrația ionilor K^+ și CO_3^{2-} într-o soluție K_2CO_3 0,1 n, al cărui grad de disociere în această soluție este $\alpha = 0{,}7$.

Rezolvare

Soluția K_2CO_3 0,1 n este de concentrație molară 0,05 m, deoarece conform relației (1—5) un mol K_2CO_3 conține doi echivalenți gram din acesta. Aplicînd deci relația (1—130):

$C'_{K^+} = 0{,}05 \cdot 0{,}7 \cdot 2 = 0{,}07$ i.g./l și $C'_{CO_3^{2-}} = 0{,}05 \cdot 0{,}7 \cdot 1 = 0{,}035$ i.g./l.

Este important de remarcat faptul că valorile concentrațiilor ionilor dintr-o soluție, calculate cu relația (1-130), au semnificație reală numai în cazul electroliților care se disociază (ionizează) la dizolvarea lor în apă. În cazul electroliților tari (săruri, baze tari) care au moleculele formate din ioni și sînt caracterizați prin grad de disociere aparent într-o soluție de o anumită concentrație, valorile concentrațiilor ionice vor fi și ele niște valori „aparente" sau „efective".

1.10.4. ECHILIBRUL IONIC. CONSTANTĂ DE ACIDITATE. CONSTANTĂ DE BAZICITATE

După cum s-a arătat anterior, în cazul disocierii (ionizării) electroliților prin dizolvarea lor în apă, au loc *reacții reversibile* între aceștia și apa, conform *legii acțiunii maselor* (v. ionizarea acizilor tari și slabi și a bazelor slabe, p. 138). În soluțiile unor astfel de electroliți se stabilesc echilibre chimice, numite *echilibre ionice*, între moleculele substanței neionizate și ionii proveniți din aceasta. De exemplu, în cazul unui electrolit CA, a cărui moleculă se descompune în doi ioni (C^+, cation și A^-, anion), acest echilibru se reprezintă astfel:

$$CA \rightleftharpoons C^+ + A^- \qquad (1\text{-}131)$$

de unde:

$$\frac{C_{C^+} \cdot C_{A^-}}{C_{CA}} = K_i \qquad (1\text{-}132)$$

Constanta de echilibru K_i se numește *constantă de ionizare* sau *constantă de disociere* a electrolitului respectiv. Dacă electrolitul CA are în soluție concentrația stoechimetrică totală C [moli/l] și gradul de disociere α, se poate

Scanned with OKEN Scanner

scrie pentru echilibrul ionic care se stabileşte, înlocuind în relaţia (1-132) concentraţiile componenţilor respectivi la echilibru:

$$K_i = \frac{\alpha C \cdot \alpha C}{(1-\alpha)C} \text{ sau } K_i = \frac{\alpha^2 C}{1-\alpha} \qquad (1\text{-}133)$$

Expresia (1-133) poartă numele de *legea diluţiei* (sau legea lui Ostwald). Pentru electroliţii slabi, la care α este foarte mic, se poate neglija numitorul, care are o valoare apropiată de unitate ($1-\alpha \approx 1$) şi atunci relaţia (1-133) devine în acest caz:

$$K_i = \alpha^2 C. \qquad (1\text{-}134)$$

Din ecuaţia (1-134) rezultă că gradul de ionizare, α, este invers proporţional cu rădăcina pătrată din valoarea concentraţiei stoechiometrice totale C a electrolitului slab:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_i}{C}}. \qquad (1\text{-}135)$$

La ionizarea acizilor monobazici, de formulă generală HA (HCl, HNO_3, CH_3COOH etc.), prin dizolvarea lor în apă, au loc reacţii reversibile de forma:

$$HA + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + A^- \qquad (1\text{-}36)$$

constanta de echilibru fiind:

$$K = \frac{C_{H_3O^+} \cdot C_{A^-}}{C_{HA} \cdot C_{H_2O}} \qquad (1\text{-}137)$$

Dacă soluţia este diluată, concentraţia apei poate fi considerată constantă şi deci poate fi inclusă în constanta de echilibru, sub forma $K \cdot C_{H_2O} = K_a$; noua constantă care rezultă, K_a, se numeşte constantă de aciditate şi are deci formula:

$$K_a = \frac{C_{H_3O^+} \cdot C_{A^-}}{C_{HA}} \qquad (1\text{-}138)$$

Acizii polibazici, avînd posibilitatea să se disocieze (ionizeze) în trepte pe măsura creşterii diluţiei soluţiilor acestora, vor avea constante de aciditate parţiale, corespunzătoare fiecărei trepte. De exemplu, în cazul hidrogenului sulfurat:

treapta I: $H_2S + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + HS^- \qquad K'_a = \frac{C_{H_3O^+} \cdot C_{HS^-}}{C_{H_2S}}$

treapta a II-a: $HS^- + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + S^{2-} \qquad K''_a = \frac{C_{H_3O^+} \cdot C_{S^{2-}}}{C_{HS^-}}$

La ionizarea bazelor slabe prin reacţie cu apa:

$$R\ddot{N}H_2 + H_2O \rightleftarrows \overset{+}{R}NH_3 + HO^- \qquad (1\text{-}139)$$

Scanned with OKEN Scanner

înlocuind în expresia constantei de echilibru:

$$K = \frac{C_{RNH_3^+} \cdot C_{HO^-}}{C_{RNH_2} \cdot C_{H_2O}} \qquad (1\text{-}140)$$

produsul $K \cdot C_{H_2O} = K_b$ se obține relația:

$$K_b = \frac{C_{RNH_3^+} \cdot C_{HO^-}}{C_{RNH_2}} \qquad (1\text{-}141)$$

în care constanta K_b se numește *constanta de bazicitate.*

După cum se poate observa, constanta de aciditate K_a și constanta de bazicitate K_b sînt constante de ionizare de forma generală K_i [v. relația (1-132)] și pot fi în consecință calculate, de la caz la caz, cu ajutorul relațiilor (1-133) sau (1-134), în funcție de concentrația stoechiometrică totală, C [moli/l], a acidului sau bazei respective în soluție și a gradului de disociere, α, al acestora.

Exemple

1. Să se calculeze constanta de aciditate a acidului formic, cunoscînd că într-o soluție apoasă a acestuia, de concentrație 9,2 g/l, procentul de disociere este de 3,2 %.

Rezolvare

$M_{HCOOH} = 46$.

Deoarece gradul de disociere al acidului formic este mic, se aplică formula simplificată (1-134):

$$K_{HCOOH} = \alpha^2 C = 0{,}032^2 \cdot \frac{9{,}2}{46} = 2{,}048 \cdot 10^{-4}.$$

Utilizînd formula (1-133) se obține valoarea exactă a constantei de aciditate:

$$K_{HCOOH} = \frac{\alpha^2 C}{1-\alpha} = \frac{0{,}032^2 \cdot \frac{9{,}2}{46}}{1-0{,}032} = 2{,}115 \cdot 10^{-4}.$$

Se observă că diferența între cele două valori obținute este foarte mică (eroare $\approx 3\%$.)

2. Să se calculeze constanta de bazicitate a amoniacului, dacă gradul de ionizare al acestuia într-o soluție apoasă de concentrație 0,1 m este $\alpha = 0{,}0131$.

Rezolvare

Se aplică relația (1-134):

$$K_b = \alpha^2 C = 0{,}0131^2 \cdot 0{,}1 \approx 1{,}71 \cdot 10^{-5}.$$

3. Gradul de disociere al acidului ortofosforic după treapta a II-a de disociere este $\alpha = 0{,}111 \cdot 10^{-2}$, în soluție apoasă de concentrație 0,1 n. Să se calculeze constanta de aciditate parțială a acidului, corespunzătoare acestei trepte de ionizare.

Rezolvare

Se aplică relația (1-134):

$$K''_{H_3PO_4} = \alpha^2 C = (0{,}111 \cdot 10^{-2})^2 \cdot \frac{0{,}1}{2} = 6{,}16 \cdot 10^{-8}.$$

Scanned with OKEN Scanner

Din ecuația echilibrului de ionizare a acizilor (1-136) rezultă că produsul αC reprezintă concentrația ionilor de hidrogen[1], care corelat cu ecuația (1-134), ca expresie a constantei de ionizare a unui acid slab (constantă de aciditate), conduce la relația:

$$\alpha C = C_{H_3O^+} = \sqrt{C \cdot K_a}. \qquad (1\text{-}142)$$

Deci, concentrația ionilor de hidrogen în soluția unui acid slab, la o anumită concentrație stoechiometrică totală a acidului de C [moli/l], este aproximativ proporțională cu rădăcina pătrată a constantei de aciditate, K_a.

Notă:
În același fel se deduce o relație asemănătoare de calcul a concentrației ionilor de hidroxil, în soluția unei baze slabe:

$$C_{HO^-} = \sqrt{C \cdot K_b} \qquad (1\text{-}143)$$

Exemplu
Să se determine concentrația ionilor de hidrogen într-o soluție apoasă de acid azotos cunoscîndu-se gradul de disociere al acestuia, $\alpha = 0{,}067$ și constanta lui de aciditate, $K_{HNO_2} = 4{,}5 \cdot 10^{-4}$.

Rezolvare
Cu ajutorul relației (1-134) se determină concentrația soluției:

$$C = \frac{K_{HNO_2}}{\alpha^2} = \frac{4{,}5 \cdot 10^{-4}}{0{,}067^2} = 0{,}1 \text{ moli/l}$$

Se aplică apoi relația (1-142):

$$C_{H_3O^+} = \sqrt{0{,}1 \cdot 4{,}5 \cdot 10^{-4}} = 0{,}0067 \text{ i} \cdot \text{g/l}.$$

1.10.5. EFECTUL IONULUI COMUN

Dacă în soluția unui electrolit slab se introduc ioni identici, prin adăugarea oricărui electrolit tare, atunci echilibrul ionic se va deplasa conform legii acțiunii maselor și a principiului lui Le Chatèlier în direcția formării de molecule nedisociate, prin aceasta avînd loc o micșorare a gradului de ionizare al electrolitului slab respectiv. Fenomenul este numit *efect de ion comun*. Astfel, dacă într-o soluție de acid formic se adaugă o sare a acestuia (HCOONa, HCOOK etc.), concentrația ionilor de formiat, $HCOO^-$, va crește, iar echilibrul

$$HCOOH + H_2O \rightleftarrows HCOO^- + H_3O^+$$

va fi deplasat de la dreapta la stînga; în acest fel concentrația moleculelor nedisociate, HCOOH, se va mări, în timp ce concentrația ionilor de hidrogen se va micșora.

[1] Concentrația ionilor de hidrogen se exprimă prin concentrația ionilor de hidroniu, $C_{H_3O^+}$, adică în forma în care aceștia există în soluție apoasă, legați covalent-coordinativ de molecule de apă. Uneori din motive de simplitate, se folosește și notația C_{H^+}.

Scanned with OKEN Scanner

Exemplu

Într-un litru de soluție CH_3COOH 0,2 m, a cărui constantă de aciditate este $K_{CH_3COOH} = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$, se adaugă 8,2 g CH_3COONa, al cărui grad de disociere aparent în această soluție este $\alpha_{CH_3COONa} = 0{,}8$. Să se determine gradul de ionizare al acidului acetic, concentrația ionilor de hidrogen și cea a ionilor de acetat (CH_3COO^-, ion comun) în soluția dată și să se compare valorile mărimilor obținute cu cele din soluția de acid acetic, în absența CH_3COONa.

Rezolvare

În absența CH_3COONa:

Conform relației (1-134), gradul de ionizare al CH_3COOH în soluție 0,2 m în apă pură este $\alpha = \sqrt{\frac{1{,}8 \cdot 10^{-5}}{0{,}2}} = 9{,}4868 \cdot 10^{-3}$.

Aplicînd relația (1-142):

$$C_{CH_3COO^-} = C_{H_3O^+} = \sqrt{0{,}2 \cdot 1{,}8 \cdot 10^{-5}} = 1{,}8973 \cdot 10^{-3} \text{ i.g./l.}$$

În prezența CH_3COONa:

$M_{CH_3COONa} = 82$, $\frac{8{,}2}{82} = 0{,}1$ moli. Deci soluția este și de concentrație 0,1 m CH_3COONa.

Se notează concentrația ionilor de hidrogen $C'_{H_3O^+} = x$; rezultă de aici concentația moleculelor nedisociate de acid acetic, $C'_{CH_3COOH} = 0{,}2 - x$. Concentrația totală a ionilor de acetat va fi în acest caz suma concentrației acestora produsă prin disocierea moleculelor de acid acetic, x, și a concentrației creată prin disocierea acetatului de sodiu adăugat ($C\alpha = 0{,}1 \cdot 0{,}8 = 0{,}08$), deci $C'_{CH_3COO^-} = x + 0{,}08$. Aplicînd formula constantei de aciditate (1-138) rezultă:

$$1{,}8 \cdot 10^{-5} = \frac{(x + 0{,}08)x}{0{,}2 - x} \text{ de unde } x \approx 4{,}5 \cdot 10^{-5} \text{ i.g./l.}$$

Deci:

$$C'_{H_3O^+} = 4{,}5 \cdot 10^{-5} \text{ i.g./l}; \quad C'_{CH_3COO^-} = 4{,}5 \cdot 10^{-5} + 0{,}08 = 8{,}0045 \cdot 10^{-2} \text{ i.g./l.}$$

Gradul de ionizare al acidului acetic în această soluție va fi:

$$\alpha' = \frac{x}{0{,}2} = 2{,}25 \cdot 10^{-4} \qquad \frac{\alpha}{\alpha'} = \frac{9{,}4868 \cdot 10^{-3}}{2{,}25 \cdot 10^{-4}} \approx 42; \qquad \frac{C_{H_3O^+}}{C'_{H_3O^+}} = \frac{1{,}8973 \cdot 10^{-3}}{4{,}5 \cdot 10^{-5}} \approx 42$$

$$\frac{C'_{CH_3COO^-}}{C_{CH_3COO^-}} = \frac{8{,}0045 \cdot 10^{-2}}{1{,}8973 \cdot 10^{-3}} \approx 42.$$

Gradul de ionizare și concentrația ionilor de hidrogen se măresc de circa 42 ori, iar concentrația de acetat crește de aprogsimativ 42 ori; în soluția dată, numai $\frac{0{,}0045}{8{,}0045} \cdot 100 \approx 0{,}056\%$ din ionii acetat provin din acidul acetic, majoritatea moleculelor acestuia se află în formă neionizată-

Scanned with OKEN Scanner

1.10.6. CONSTANTA DE IONIZARE (DISOCIERE) A APEI. PRODUSUL IONIC AL APEI. EXPONENT AL CONCENTRAȚIEI IONILOR DE HIDROGEN (*p*H)

În reacții chimice apa se comportă atît ca acid, cît și ca bază, adică o moleculă de apă poate pierde un proton, în timp ce altă moleculă poate accepta un proton. Deci, atît în apa pură, cît și în orice soluție apoasă are loc următoarea reacție de transfer de protoni, ducînd la un echilibru:

$$H_2O + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + HO^- \qquad (1\text{-}144)$$

Conform ecuației (1-132), constanta de ionizare a apei K_{H_2O} va fi[1]:

$$K_{H_2O} = \frac{C_{H_3O^+} \cdot C_{HO^-}}{C_{H_2O}} \qquad (1\text{-}145)$$

Deoarece gradul de ionizare al apei pure este extrem de mic (la 25°C are valoarea aproximativă $\alpha_{H_2O} = 1{,}8 \cdot 10^{-9}$), echilibrul (1-144) este mult deplasat spre stînga și concentrația apei de la numitorul expresiei (1-145) rămîne practic constantă $\left(C_{H_2O} = \frac{1\,000}{18} \approx 55{,}5 \text{ moli/l}\right)$; aceasta poate fi deci inclusă în constanta de ionizare, rezultînd o nouă constantă $K_{H_2O} \cdot C_{H_2O} = K_w$, numită *produs ionic al apei* (sau *constantă de autoprotoliză a apei*).

$$K_w = C_{H_3O^+} \cdot C_{HO^-} \qquad (1\text{-}146)$$

Produsul ionic al apei variază cu temperatura, însă într-o măsură mică, după cum reiese din următoarele valori obținute prin diferite măsurători:

t, °C	0	10	20	25	30	50
$K_w \cdot 10^{14}$	0,113	0,292	0,681	1,008	1,47	5,47

Concentrațiile [moli/l] ionilor de hidrogen și ale ionilor hidroxil sînt egale între ele în apa pură:

$$C_{H_3O^+} = C_{HO^-} = \sqrt{K_w}$$

deci la temperatura obișnuită (25°C): $C_{H_3O^+} = C_{HO^-} = 10^{-7}$ i.g./l. Se poate calcula acum constanta de ionizare a apei, la 25°C, pe baza datelor prezentate folosind relația (1-145):

$$K_{H_2O} = \frac{10^{-7} \cdot 10^{-7}}{\frac{1\,000}{18}} = 1{,}8 \cdot 10^{-16}.$$

O soluție în care concentrația ionilor de hidrogen este egală cu cea a ionilor hidroxil ($C_{H_2O^+} = C_{HO^-}$) este o *soluție neutră*; dacă $C_{H_3O^+} > C_{HO^-}$ soluția este *acidă*, iar dacă $C_{HO^-} > C_{H_3O^+}$ soluția este *bazică*. Pentru satisfacerea echilibrului ionic însă, atît în apa pură, cît și în orice soluție apoasă, *produ-*

[1] În apa pură, nu însă în soluțiile apoase ale electroliților, activitățile ionilor de hidrogen și de hidroxil sînt practic egale cu concentrațiile lor. În *calcule aproximative* însă se lucrează de obicei cu concentrații ionice, cum se va vedea mai departe, în exemplele prezentate.

Scanned with OKEN Scanner

sul concentrației ionilor de hidrogen și al ionilor hidroxil este constant, la o anumită temperatură. De aceea, cunoscînd concentrația unuia din ionii apei, la o anumită temperatură[1], se poate calcula concentrația celuilalt ion pe baza valorii produsului ionic al apei:

$$C_{H_3O^+} = \frac{K_w}{C_{HO^-}} \quad (1\text{-}147); \qquad C_{HO^-} = \frac{K_w}{C_{H_3O^+}} \quad (1\text{-}148)$$

Exemplu

Se dă o soluție a cărei concentrație a ionilor de hidrogen este $C_{H_3O^+} = 0{,}004$ i · g/l, la 25°C. Să se determine concentrația ionilor hidroxil.

Rezolvare

Se aplică relația (1-148):

$$C_{HO^-} = \frac{10^{-14}}{4 \cdot 10^{-3}} = 2{,}5 \cdot 10^{-12} \text{ i} \cdot \text{g/l}.$$

Pentru simplificarea calculelor, este practic să se exprime într-o formă logaritmică concentrația ionilor de hidrogen dintr-o soluție apoasă, prin așa-numitul *exponent al concentrației ionilor de hidrogen, sau* pH; *acesta este egal cu logaritmul zecimal, luat cu semn schimbat, al concentrației ionilor de hidrogen* (Sörensen):

$$pH = -\log C_{H_3O^+} \quad (1\text{-}149)$$

Analog se poate defini și o mărime:

$$pOH = -\log C_{HO^-} \quad (1\text{-}150)$$

Deoarece în mod obișnuit $C_{H_3O^+} \cdot C_{HO^-} = 10^{-14}$ înseamnă că:

$$pH + pOH = 14. \quad (1\text{-}151)$$

Rezultă că în soluție neutră $pH = 7$, în soluție acidă $pH < 7$, iar în soluție bazică $pH > 7$. Deci scara de pH variază între 0 și 14, iar cea de pOH între 14 și 0.

Cunoscînd pH-ul unei soluții se poate calcula concentrația ionilor de hidrogen sau de hidroxil și invers, din valoarea concentrației ionilor de hidrogen sau de hidroxil se poate stabili pH-ul soluției respective.

Exemple

1. Să se determine concentrația ionilor de hidrogen și a ionilor de hidroxil dintr-o soluție al cărui $pH = 5{,}2$.

Rezolvare

$$C_{H_3O^+} = 10^{-5{,}2} = 10^{+0{,}8} \cdot 10^{-6} = 6{,}31 \cdot 10^{-6} \text{ i} \cdot \text{g/l}$$

$$C_{HO^-} = \frac{K_w}{C_{H_3O^+}} = \frac{10^{-14}}{6{,}31 \cdot 10^{-6}} = 1{,}58 \cdot 10^{-8} \text{ i} \cdot \text{g/l}.$$

2. Care este pH-ul soluției care are concentrația ionilor de hidroxil $C_{HO^-} = 2{,}45 \cdot 10^{-4}$ i · g/l?

[1] Curent, se folosește în calcule valoarea produsului ionic al apei la 25°C, $K_w = 10^{-14}$.

Scanned with OKEN Scanner

Rezolvare

Metoda I: $pOH = -\log 2{,}45 \cdot 10^{-4} = 3{,}61$ iar $pH = 14 - 3{,}61 = 10{,}39$.

Metoda a II-a: $$C_{H_3O^+} = \frac{K_w}{C_{HO^-}} = \frac{10^{-14}}{2{,}45 \cdot 10^{-4}} = 0{,}408 \cdot 10^{-10} \text{ i} \cdot \text{g/l};$$

$$pH = -\log 0{,}408 \cdot 10^{-10} = 10{,}39.$$

1.10.7. REACȚII IONICE ÎN SOLUȚIE. ECUAȚII IONICE

Reacțiile din soluțiile de electroliți se datoresc interacțiunii dintre ionii formați prin dizolvarea acestora în apă, se numesc *reacții ionice* și au loc atunci cînd echilibrul ionic este distrus din cauza formării unor electroliți puțin disociați, a unor combinații greu solubile, a unor substanțe gazoase care se degajă ușor din soluție și în sfîrșit, din cauza oxidării sau reducerii unora dintre ionii inițiali. Ecuațiile care exprimă aceste *reacții ionice, care sînt reacții ireversibile*, se numesc *ecuații ionice*. Exemple:

a) Reacția dintre acidul clorhidric și cianura de sodiu se exprimă în formă moleculară prin ecuația:

$$HCl + NaCl \longrightarrow HCN + NaCl$$

Soluțiile separate ale celor doi electroliți (tari) conțin ionii care intră în compoziția acestora: H^+ (ca H_3O^+) și Cl^-, respectiv Na^+ și CN^-. Prin amestecarea celor două soluții, ionii H^+ și CN^- se leagă împreună formînd HCN, foarte puțin disociat (practic nedisociat). Formarea moleculelor de NaCl nu are loc în realitate așa cum apare din ecuația moleculară a reacției, deoarece NaCl fiind un electrolit tare există în soluția rezultată sub formă de ioni, liberi ca și în soluțiile inițiale. Reacția propriu-zisă care are loc, *reacție ionică*, se reprezintă deci prin următoarea *ecuație ionică*:

$$H^+ + CN^- \longrightarrow HCN$$

În mod asemănător se pot argumenta reacțiile ionice din următoarele exemple, pentru care se dau ecuațiile moleculare și ionice corespunzătoare;

b) Prin tratarea unei soluții de cromat de sodiu cu o soluție de clorură de bariu se formează un precipitat greu solubil de cromat de bariu:

Ecuația moleculară: $Na_2CrO_4 + BaCl_2 \longrightarrow \downarrow BaCrO_4 + 2NaCl$

Ecuația ionică: $CrO_4^{2-} + Ba^{2+} \longrightarrow \downarrow BaCrO_4$

c) Prin acțiunea unei soluții de acid clorhidric asupra unei soluții de carbonat de sodiu se formează acid carbonic puțin disociat, care se descompune cu formare de apă și degajare de bioxid de carbon:

Reacția moleculară: $2HCl + Na_2CO_3 \rightarrow 2NaCl + CO_2\uparrow + H_2O$

Reacția ionică: $2H^+ + CO_3^{2-} \rightarrow H_2O + CO_2\uparrow$

Scanned with OKEN Scanner

d) La tratarea unei soluții de sulfat feros cu o soluție acidulată de permanganat de potasiu are loc oxidarea ionului feros la ion feric cu reducerea concomitentă a ionului de mangan heptavalent la ion bivalent:

Reacția moleculară: $10FeSO_4 + 2KMnO_4 + 8H_2SO_4 \rightarrow 5Fe_2(SO_4)_3 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O$

Reacția ionică: $5Fe^{2+} + MnO_4^- + 8H^+ \rightarrow 5Fe^{3+} + Mn^{2+} + 4H_2O$

1.10.8. PRODUSUL DE SOLUBILITATE

Atunci cînd soluția saturată a unei *sări greu solubile*, soluție foarte diluată și complet ionizată, se află în contact cu faza sa solidă, între substanța din precipitat și ionii din soluție se stabilește un echilibru, numit *echilibru de solubilitate*, care se conformează legii acțiunii maselor (Nernst):

$$A_mB_n \rightleftarrows mA^{n+} + nB^{m-} \qquad (1\text{-}152)$$

de unde

$$K = \frac{C^m_{A^{n+}} \cdot C^n_{B^{m-}}}{C_{A_mB_n}}, \qquad (1\text{-}153)$$

Deoarece concentrațiile ionilor din soluție sînt foarte mici, acestea se pot considera prin aproximație egale cu activitățile lor; pe de altă parte, substanța A_mB_n fiind un electrolit greu solubil, concentrația acesteia se poate considera constantă și în acest caz, prin includerea sa în constanta de ionizare K rezultă o nouă constantă, $K \cdot C_{A_mB_n} = K_s$, numită *produs de solubilitate* (sau *produs ionic*) al electrolitului respectiv:

$$K_s = C^m_{A^{n+}} \cdot C^n_{B^{m-}} \qquad (1\text{-}154)$$

De exemplu, în cazul unei sări binare, greu solubile, cum este AgBr, reluînd raționamentul de mai sus pentru exprimarea produsului de solubilitate al acesteia se poate scrie:

$$AgBr_{(s)} \rightleftarrows Ag^+ + Br^- \quad K = \frac{C_{Ag^+} \cdot C_{Br^-}}{C_{AgBr}} \text{ de unde } K_s = C_{Ag^+} \cdot C_{Br^-} \qquad (1\text{-}155)$$

Cum pe de o parte concentrațiile celor doi ioni aflați în soluție sînt egale între ele, $C_{Ag^+} = C_{Br^-} = C$ [i.g/l], iar pe de altă parte concentrația unei soluții saturate este egală cu solubilitatea S_0 [moli/l] a substanței respective (AgBr) în apa pură, relația (1-155) devine:

$$K_s = C^2 = S_0^2. \qquad (1\text{-}156)$$

Cunoscînd deci solubilitatea unui electrolit greu solubil, la o anumită temperatură, se poate determina produsul de solubilitate al electrolitului la temperatura respectivă și invers, pe baza produsului de solubilitate se poate determina solubilitatea electrolitului și concentrația ionilor acestuia în soluția saturată.

Scanned with OKEN Scanner

Exemple

1. Să se determine produsul de solubilitate al AgBr la 25°C, cunoscînd solubilitatea acesteia la aceeaşi temperatură $S_0=7{,}94\cdot10^{-7}$ mol/l.

Rezolvare

Aplicînd relaţia (1-156), rezultă $K_s=(7{,}94\cdot10^{-7})^2=6{,}3\cdot10^{-13}$.

2. Cunoscînd produsul de solubilitate al $PbCl_2$ la 25°C, $K_s=2{,}12\cdot10^{-5}$, să se determine solubilitatea acestei sări la aceeaşi temperatură şi concentraţia ionilor care o compun.

Rezolvare

Notăm concentraţia molară a soluţiei saturate de $PbCl_2$, care exprimă solubilitatea acesteia la temperatura dată: $C_{PbCl_2}=x$[mol/l]; prin urmare:

$$C_{Pb^{2+}}=x[\text{i}\cdot\text{g/l}] \text{ şi } C_{Cl^-}=2x[\text{i}\cdot\text{g/l}].$$

$$K_s=C_{Pb^{2+}}\cdot C^2_{Cl^-}\ ;\ 2{,}12\cdot10^{-5}=4x^3;\ x=1{,}744\cdot10^{-2}$$

Rezultă deci că solubilitatea $PbCl_2$ la 25°C este $S_0=1{,}744\cdot10^{-2}$ mol/l, $C_{Pb^{2+}}=1{,}744\cdot10^{-2}$ i·g/l şi $C_{Cl^-}=3{,}488\cdot10^{-2}$ i·g/l.

Pe baza relaţiei (1-154), se poate afirma că *produsul concentraţiilor ionilor unui electrolit greu solubil, conţinuţi în soluţia sa saturată, este o mărime constantă, la o anumită temperatură* (v. diferite exemple în anexa XIII). Produsul de solubilitate caracterizează deci solubilitatea electrolitului solid, la o temperatură dată; se va forma un precipitat numai atunci cînd produsul concentraţiilor ionilor din soluţie, ridicate la puteri egale cu coeficientii lor din ecuaţia echilibrului de solubilitate, depăşeşte valoarea K_s a electrolitului respectiv.

Exemplu

Se amestecă volume egale din soluţii de $AgNO_3$ şi $NaBrO_3$, fiecare de concentraţie 0,014 n. Se va forma precipitat de $AgBrO_3$? (Produsul de solubilitate al bromatului de argint este $K_s=5{,}77\cdot10^{-5}$, la 25°C).

Rezolvare

Prin amestecarea celor două volume egale de electroliţi concentraţiile ionilor acestora vor fi de două ori mai mici decît în soluţiile iniţiale. Considerînd că cei doi electroliţi sînt disociaţi total, se calculează concentraţiile ionilor de argint şi bromat din soluţia rezultată:

$$C_{Ag^+}=C_{BrO_3^-}=\frac{0{,}014}{2}=0{,}007\ \text{i}\cdot\text{g/l}.$$ Rezultă: $C_{Ag^+}\cdot C_{BrO_3^-}=(0{,}007)^2=4{,}9\cdot10^{-5}$.

Calculul arată că întrucît produsul concentraţiilor ionilor de argint şi bromat este mai mic decît produsul de solubilitate al bromatului de argint, soluţia de $AgBrO_3$ rezultată este nesaturată şi prin urmare nu se va forma precipitat de $AgBrO_3$.

Solubilitatea unei sări greu solubile se micşorează prin adăugarea în soluţia saturată a acesteia a unui electrolit cu ion comun (de exemplu KCl sau $AgNO_3$ în soluţia saturată de AgCl). În conformitate cu legea acţiunii maselor, prezenţa unui exces al ionului comun determină micşorarea concentraţiei celuilalt ion, pentru ca produsul de solubilitate K_s să rămînă constant.

Exemplu

Să se determine valoarea S_x la care scade solubilitatea S_0 a $CaSO_4$ prin adăugarea într-un litru de soluţie saturată a acesteia a x moli de $CaCl_2$. Aplicaţie numerică: $x=0{,}01$ mol $CaCl_2$; $K_s=6{,}1\cdot10^{-5}$ pentru $CaSO_4$, la 10°C.

Scanned with OKEN Scanner

Rezolvare

$C_{Ca^{2+}} = (S_x + x)$ moli/l, $C_{SO_4^{2-}} = S_x$ moli/l. Conform relației 1-156 rezultă:

$$K_s = C_{Ca^{2+}} \cdot C_{SO_4^{2-}} = S_0^2 \text{ deci } (S_x + x)S_x = S^2, \text{ de unde:}$$

$$S_x = -\frac{x}{2} + \sqrt{\frac{x}{4} + S_0^2} \qquad (1\text{-}157)$$

Înlocuind $x = 0{,}01$ și $S_0^2 = K_s = 6{,}1 \cdot 10^{-5}$ se obține valoarea $S_x = 4{,}27 \cdot 10^{-3}$ mol/l. În apa pură, solubilitatea $CaSO_4$ este $S_0 = \sqrt{K_s} = 7{,}81 \cdot 10^{-3}$ mol/l, deci prin adăugarea a 0,01 moli $CaCl_2$ solubilitatea $CaSO_4$ s-a micșorat de $7{,}81 \cdot 10^{-3} / 4{,}27 \cdot 10^{-3} \approx 1{,}83$ ori.

În alte cazuri, pentru a solubiliza o sare greu solubilă trebuie micșorată concentrația ionilor acesteia din soluția saturată; acest lucru se realizează prin formarea de ioni complecși, ușor solubili, la adăugarea unui electrolit. De exemplu, dacă la o suspensie de AgCN se adaugă o cantitate de NaCN are loc formarea combinației complexe solubile $[Ag(CN)_2]^-Na^+$ astfel: ionii CN^- adăugați cu NaCN se combină cu ionii Ag^+ și CN^- din soluția saturată formînd ionul complex $[Ag(CN)_2]^-$; în consecință, are loc dizolvarea unei cantități corespunzătoare de AgCN din precipitat pentru a restabili echilibrul $C_{Ag^+} \cdot C_{CN^-} = K_s$.

Fenomene similare au loc la tratarea iodurii mercurice cu iodură de potasiu, a clorurii de argint cu soluție de amoniac etc.

$$\downarrow HgI_2 + 2KI \rightarrow [HgI_4]^{2-} + 2K^+ \text{ solubil}$$

$$\downarrow AgCl + 2NH_3 \rightarrow [Ag(NH_3)_2]^+ + 2Cl^- \text{ solubil}$$

Noțiunea de *produs de solubilitate* prezintă importanță aplicativă deosebită în chimia analitică cantitativă, pentru stabilirea condițiilor optime de formare a precipitatelor: raport de reactanți, temperatură, *p*H etc.

1.10.9. HIDROLIZA SĂRURILOR

Reacția care are loc între un acid și o bază, în soluție apoasă, este cunoscută sub numele de *reacție de neutralizare*. Aceasta este completă numai în cazul în care interacționează acizii tari cu bazele tari în proporție echivalentă, de exemplu HCl cu NaOH, cînd are loc practic dispariția aproape totală din soluție a ionilor H_3O^+ și HO^-; soluția sării rezultate este *neutră*, în conformitate cu numele reacției care a avut loc între cei doi electroliți.

În cazul în care însă unul sau amîndoi participanții la reacția de neutralizare sînt electroliți slabi, aceasta decurge incomplet, pînă la stabilirea unui echilibru ionic. Reacția inversă celei de neutralizare, reacție care are loc deci între o sare și apă, se numește *reacție de hidroliză* a sării respective; aceasta constă în combinarea ionilor sării cu ionii H_3O^+ sau HO^- ai apei (uneori simultan, cu amîndoi) în urma căreia se formează molecule neionizate (acizi slabi sau baze slabe) sau ioni noi care se disociază greu (corespunzători unor săruri acide sau bazice). În urma acestui proces, echilibrul dintre moleculele

Scanned with OKEN Scanner

apei și ionii săi se modifică, ceea ce determină caracterul acid sau bazic al soluției rezultate.

Se prezintă în continuare cazurile de hidroliză a sărurilor:

a) *Hidroliza sărurilor provenite din acizi slabi cu baze tari* (CH_3COONa, NaCN, Na_2CO_3, Na_2S $NaNO_2$ etc., sau sărurile de potasiu corespunzătoare acelorași acizi).

Luînd o sare binară, de exemplu CH_3COONa și notînd cu A^- anionul sării respective, echilibrul ionic care se stabilește în soluția apoasă diluată este:

$$A^- + H_2O \rightleftharpoons AH + HO^- \qquad (1\text{-}158)$$

căruia îi corespunde constanta de echilibru K_h

$$K_h = \frac{C_{AH} \cdot C_{HO^-}}{C_{A^-}} \qquad (1\text{-}159)$$

numită *constantă de hidroliză*, care în același timp este și constanta de bazicitate K_b, a bazei A^-. De notat că în constanta K_h este inclusă concentrația (constantă) apei, ionii de Na^+ ai sării A^-Na^+ sînt omiși întrucît concentrația lor nu variază și că datorită acumulării de ioni HO^-, în urma stabilirii echilibrului (1-158), soluțiile sărurilor acizilor slabi cu baze tari sînt bazice. În soluția unor astfel de săruri se mai stabilesc alte două echilibre:

$$K_a = \frac{C_{A^-} \cdot C_{H_3O^+}}{C_{AH}} \quad \text{și} \quad K_w = C_{H_3O^+} \cdot C_{HO^-}$$

care combinate cu ecuația (1-159), conduc la ecuația:

$$K_h = \frac{K_w}{K_a}, \qquad (1\text{-}160)$$

care arată relația de inversă proporționalitate existentă între constanta de hidroliză a sării și constanta de ionizare a acidului corespunzător: cu cît acidul este mai slab, cu atît hidroliza este mai avansată.

Exemplu

Să se stabilească constanta de hidroliză a acetatului de sodiu și a monocloracetatului de sodiu, cunoscîndu-se constantele de ionizare ale acizilor, la 25°C: $K_{CH_3COOH} = 1{,}75 \cdot 10^{-5}$ și $K_{ClCH_2COOH} = 1{,}4 \cdot 10^{-3}$.

Rezolvare

Aplicînd relația (1-160) pentru fiecare caz în parte, rezultă:

$$K_{h\,(CH_3COONa)} = \frac{10^{-14}}{1{,}75 \cdot 10^{-5}} = 5{,}71 \cdot 10^{-10} \quad \text{și} \quad K_{h\,(ClCH_2COONa)} = \frac{10^{-14}}{1{,}4 \cdot 10^{-3}} = 7{,}14 \cdot 10^{-12}$$

Deci CH_3COONa hidrolizează de $\frac{5{,}71 \cdot 10^{-10}}{7{,}14 \cdot 10^{-12}} \approx 80$ de ori mai ușor decît $ClCH_2COONa$.

Prin analogie cu gradul de ionizare al unui electrolit, *gradul de hidroliză* α_h al unei sări reprezintă fracțiunea din cantitatea totală de sare existentă

în soluție care suferă hidroliză; pentru echilibrul de hidroliză (1-158) se stabilește pe baza ecuației (1-159) următoarea relație:

$$K_h = \frac{\alpha_h^2 C}{1-\alpha_h}, \qquad (1\text{-}161)$$

în care C este concentrația inițială totală a sării [mol/l] și $C_{AH} = C_{HO^-} = C\alpha_h$.

1 — α_h reprezintă fracțiunea de sare nehidrolizată.

Neglijînd α_h de la numitor, se mai obține o relație:

$$\alpha_h \approx \sqrt{\frac{K_h}{C}} \quad \text{sau} \quad \alpha_h \approx \sqrt{\frac{K_w}{K_a C}} \qquad (1\text{-}162)$$

utilizată pentru a calcula aproximativ gradul de hidroliză α_h, al unei sări provenind de la un acid slab cu o bază tare, în soluție apoasă.

Exemplu

Să se stabilească gradul de hidroliză al butiratului de sodiu într-o soluție 0,01 m $CH_3(CH_2)_2COONa$, cunoscînd $K_{CH_3(CH_2)_2COOH} = 1{,}5 \cdot 10^{-5}$, la 25°C.

Rezolvare

Se aplică relația (1-162): $\alpha_h = \sqrt{\frac{10^{-14}}{1{,}5 \cdot 10^{-5} \cdot 0{,}01}} \approx 2{,}58 \cdot 10^{-4}$.

b) Hidroliza sărurilor provenite din acizi tari cu baze slabe
(NH_4Cl, $AlCl_3$, $FeCl_3$, $Cu(NO_3)_2$, $ZnSO_4$, $Pb(NO_3)_2$, $CrCl_3$ etc.)

Luînd ca exemplu o sare de amoniu, al cărui cation $\overset{+}{N}H_4$ reacționează cu apa conducînd la echilibrul ionic:

$$\overset{+}{N}H_4 + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+ \qquad (1\text{-}163)$$

constanta de hidroliză K_h va fi:

$$K_h = \frac{C_{NH_3} \cdot C_{H_3^+}}{C^+_{NH_4}}. \qquad (1\text{-}164)$$

Constanta de hidroliză K_h a sării este în același timp și constanta de aciditate K_a a acidului $\overset{+}{N}H_4$ (acidul conjugat al bazei NH_3). Din ecuația (1-163) rezultă că soluțiile sărurilor acizilor tari cu baze slabe sînt acide. Prin raționamente asemănătoare cu cele din cazul anterior de hidroliză a sărurilor, se deduc relațiile:

$$K_h = \frac{K_w}{K_b} \qquad (1\text{-}165) \qquad \text{și} \quad \alpha_h \approx \sqrt{\frac{K_w}{K_b \cdot C}}. \qquad (1\text{-}166)$$

c) Hidroliza sărurilor provenite din acizi slabi cu baze slabe
(CH_3COONH_4, $(CH_3COO)_3Al$, $(NH_4)_2S$, $(HCOO)_2Ni$, $(CH_3COO)_2Zn$ etc.)

Scanned with OKEN Scanner

De exemplu, în cazul $CH_3COO^-\overset{+}{N}H_4$, sarea complet ionizată determină în soluţie apoasă stabilirea echilibrelor:

$$\overset{+}{N}H_4 + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+ \qquad (1\text{-}167)$$

$$CH_3COO^- + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + HO^- \qquad (1\text{-}168)$$

care adunate şi reducînd ionii H_3O^+ şi HO^- (se combină formînd apă) dau următoarea ecuaţie globală:

$$\overset{+}{N}H_4 + CH_3COO^- \rightleftharpoons NH_3 + CH_3COOH \qquad (1\text{-}169)$$

Constanta de hidroliză K_h va fi:

$$K_h = \frac{C_{NH_3} \cdot C_{CH_3COOH}}{C^+_{NH_4} \cdot C_{CH_3COO^-}} \qquad (1\text{-}170) \qquad \text{şi} \quad K_h = \frac{K_w}{K_a \cdot K_b} \qquad (1\text{-}171)$$

Dacă C este concentraţia totală a sării, în mol/l şi α_h gradul ei de hidroliză, se consideră $C_{NH_3} = C_{CH_3COOH} = C\alpha_h$ şi $C^+_{NH_4} = C_{CH_3COO^-} = C(1-\alpha_h)$; rezultă:

$$K_h = \frac{\alpha_h^2}{(1-\alpha_h)^2} \quad \text{sau} \quad \alpha_h = (1-\alpha_h)\sqrt{K_h} \qquad (1\text{-}172)$$

Dacă α_h este mic şi se neglijează la numitor, atunci:

$$\alpha_h = \sqrt{K_h} = \sqrt{\frac{K_w}{K_a K_b}} \qquad (1\text{-}173)$$

Probleme propuse

1. Presiunea osmotică a unei soluţii CH_3COOH 0,119 m este de 2,874 at la 18°C. Să se determine gradul de disociere aparent al CH_3COOH în această soluţie şi numărul de particule (molecule şi ioni) din substanţa dizolvată conţinute, în 100 ml soluţie.

2. Să se determine gradul de disociere aparent al unei soluţii Na_2CO_3 0,025 molală, care la 25°C are presiunea de vapori egală cu 23,72 mm Hg. (Presiunea de vapori a apei se va lua din anexa X).

3. O soluţie NaOH 10,7% se solidifică la $t_s = -9{,}48$°C. Să se determine gradul de disociere aparent al NaOH în această soluţie. (Constanta crioscopică a apei este $K_c = 1{,}86$).

4. Să se determine presiunea de vapori a unei soluţii Na_2SO_4 1,55% la 100°C, dacă gradul de disociere aparent al Na_2SO_4 în această soluţie este $\alpha = 0{,}75$. La ce temperatură va fierbe această soluţie? (Constanta ebulioscopică a apei este $K_e = 0{,}52$).

5. Să se determine gradul de disociere aparent al unei soluţii NaCl 10,47% care are punctul de solidificare $t_s = -6{,}3$°C. (Constanta crioscopică a apei este $K_c = 1{,}86$).

6. O soluţie de CH_3COOH de concentraţie $5{,}23 \cdot 10^{-2}$ m are la 18°C gradul de disociere aparent $\alpha = 0{,}019$. Să se determine numărul de particule (molecule şi ioni) conţinute într-un metru cub din această soluţie şi presiunea de vapori a soluţiei. (Presiunea de vapori a apei la 18°C este $p° = 15{,}477$ mm Hg, iar densitatea soluţiei $\rho \approx 1$ g/ml).

7. O soluţie 1 m de KNO_3 are aceeaşi creştere a punctului de fierbere ca şi soluţia de glucoză de concentraţie 22,57%. Să se determine gradul de disociere aparent al KNO_3 în soluţia dată. (Constanta ebulioscopică a apei este $K_e = 0{,}52$).

Scanned with OKEN Scanner

8. Să se determine concentraţiile efective ale ionilor liberi într-o soluţie de NaOH de concentraţie 3 molală, a cărei densitate este $\rho=1{,}12$ g/ml, cunoscînd gradul de disociere aparent al NaOH în această soluţie, $\alpha=0{,}7$.

9. Să se determine concentraţiile efective ale ionilor liberi într-o soluţie de $FeCl_3$ de concentraţie 0,1 m, care are punctul de solidificare $t_s=-0{,}551°C$. (Se dă densitatea soluţiei $\rho=1{,}012$ g/ml şi constanta crioscopică a apei $K_c=1{,}86$).

10. Să se determine concentraţiile efective ale ionilor liberi într-o soluţie formată din 273,6 g $Al_2(SO_4)_3$ în 855 g apă, cunoscîndu-se gradul de disociere aparent al $Al_2(SO_4)_3$ în această soluţie $\alpha=0{,}39$ şi densitatea soluţiei $\rho=1{,}28$ g/ml.

11. Să se determine normalitatea unei soluţii de $Cu(NO_3)_2$, cunoscîndu-se gradul de disociere aparent al $Cu(NO_3)_2$ în această soluţie $\alpha=0{,}64$ şi concentraţia efectivă a ionilor cuprici liberi $C'_{Cu^{2+}}=0{,}08$ i · g/l.

12. Să se calculeze constanta de aciditate a acidului acetic, cunoscînd că într-o soluţie de concentraţie 0,05 m, procentul de disociere al acestuia este $P_{dis}=1{,}8\%$.

13. Care este constanta de aciditate a acidului azotic, dacă gradul de disociere aparent al acestuia, într-o soluţie de concentraţie 0,1 m este $\alpha=0{,}92$?

14. Să se calculeze constanta de bazicitate a hidroxidului de sodiu, cunoscînd gradul de disociere aparent al acestuia $\alpha=0{,}933$, într-o soluţie de concentraţie 0,01 m.

15. Să se determine gradul de ionizare al metilaminei într-o soluţie apoasă a acesteia, de concentraţie 0,1 m, cunoscînd constanta de ionizare $K_{CH_3NH_2}=4{,}38\cdot10^{-4}$.

16. La ce concentraţie normală a acidului carbonic în apă gradul de ionizare al acestuia este $\alpha=2{,}12\cdot10^{-3}$, dacă constanta de aciditate a primei trepte de disociere în această soluţie este $K'_{H_2CO_3}=4{,}5\cdot10^{-7}$?

17. Procentul de disociere al acidului acetic într-o soluţie 0,01 n este de 4,17%, iar cel al acidului clorhidric, în soluţie de aceeaşi concentraţie, este de 97,2%. La ce concentraţie normală a soluţiei procentul de disociere al acidului acetic va fi, de asemenea, de 97,2%?

18. Să se determine cantitatea de apă care trebuie adăugată la 200 ml soluţie HCN 0,05 m, avînd constanta de aciditate $K_{HCN}=7{,}2\cdot10^{-10}$, pentru ca gradul de disociere al acidului să se mărească cu 25%. La ce concentraţie molară a soluţiei gradul de disociere al HCN se va dubla faţă de cel din soluţia iniţială şi care este valoarea acestuia?

19. Să se determine concentraţia ionilor de hidrogen într-o soluţie 0,2 m, acid hipocloros, a cărui constantă de aciditate este $K_{HClO}=4\cdot10^{-8}$. Care este procentul de disociere al acidului în soluţia dată?

20. Constanta de aciditate a acidului picric este $K=5\cdot10^{-3}$. Să se determine gradul de disociere şi concentraţia ionilor de hidrogen în soluţia lui 0,1 m.

21. Cum se modifică concentraţia ionilor de formiat, $HCOO^-$, dacă într-un litru de soluţie HCOOH 0,1 m, a cărui constantă de aciditate este $K_{HCOOH}=1{,}76\cdot10^{-4}$, se absorb complet 2,8 l (c.n.) de HCl gazos? (Se consideră că prin dizolvare acesta se ionizează complet). Să se determine gradul de ionizare al acidului formic în soluţia formată.

22. Se dă o soluţie apoasă de concentraţie 0,01 m NH_4OH şi 0,1 m NH_4Cl. Constanta de ionizare a hidroxidului de amoniu este $K=1{,}76\cdot10^{-5}$ iar clorura de amoniu se consideră că are gradul de disociere aparent, la diluţia dată $\alpha=0{,}78$. Să se calculeze concentraţia ionilor de hidroxil HO^- şi a ionilor de amoniu $\overset{+}{N}H_4$ (ion comun), în soluţia dată. De cîte ori s-a modificat concentraţia ionilor de hidroxil faţă de aceea care există în soluţia fără clorură de amoniu?

Scanned with OKEN Scanner

23. Să se determine *p*H-ul unei soluții de acid benzoic de concentrație 2,44 g/l, cunoscîndu-se gradul de ionizare al acestuia în soluția dată $\alpha=0{,}005$ și constanta lui de aciditate $K_{C_6H_5COOH}=6{,}3\cdot10^{-5}$.

24. Să se determine concentrația ionilor de formiat $HCOO^-$, la $pH=5$, într-o soluție de concentrație 0,2 m HCOOH, cunoscîndu-se constanta lui de aciditate $K_{HCOOH}=1{,}76\cdot10^{-4}$ Care este concentrația HCOOH nedisociat, din aceeași soluție?

25. Să se determine *p*H-ul și concentrația ionilor de hidroxil dintr-o soluție CH_3CH_2COOH 0,1 n, a cărui constantă de aciditate este $K_{CH_3CH_2COOH}=1{,}33\cdot10^{-5}$.

26. La ce concentrație a ionilor de hidrogen o soluție are *p*OH=13,63?

27. De cîte ori este mai mare concentrația ionilor de hidrogen dintr-o soluție de HNO_3 0,002 m, avînd $\alpha_{HNO_3}=0{,}986$, decît într-o soluție CH_3COOH 0,01 m, în care $\alpha_{CH_3COOH}=0{,}042$?

28. Să se calculeze concentrația HCl stomacal, cunoscînd că *p*H-ul sucului gastric este de 1,7 și că acidul este complet ionizat.

29. Să se exprime ecuațiile ionice ale următoarelor reacții exprimate în formă moleculară:

$$Ba(OH)_2+2HCl \longrightarrow BaCl_2+2H_2O$$

$$CaSO_4+H_2S \longrightarrow CuS+H_2SO_4$$

$$Na_2S+H_2SO_4 \longrightarrow Na_2SO_4+H_2S$$

$$K_2Cr_2O_7+6\,KI+14\,HCl \longrightarrow 2\,CrCl_3+3\,I_2+8\,KCl+7\,H_2O$$

30. Să se dea exemple de substanțe ale căror reacții în soluții apoase pot fi exprimate prin următoarele ecuații ionice:

a) $HCO_3^- + HO^- \longrightarrow CO_3^{2-} + H_2O$

b) $Cu^{2+} + 2\,HO^- \longrightarrow Cu(OH)_2$

c) $Ca^{2+} + CO_3^{2-} \longrightarrow CaCO_3$

d) $NH_4^+ + HO^- \longrightarrow NH_3 + H_2O$

e) $2MnO_4^- + 5H_2O_2 + 6H^+ \longrightarrow 2Mn^{2+} + 5O_2 + 8H_2O$

31. Să se determine solubilitatea $PbCrO_4$, cunoscîndu-se produsul de solubilitate al acesteia $K_s=1{,}77\cdot10^{-14}$.

32. Să se arate de cîte ori este mai insolubil $BaSO_4$ decît $CaSO_4$ (Se vor folosi date din anexa X).

33. Să se determine raportul concentrațiilor ionilor de Ag^+ și Hg^+ într-o soluție de acid sulfuric, pentru ca să se precipite concomitent Ag_2SO_4 și Hg_2SO_4. (Se vor folosi date din anexa XIII).

34. Să se determine concentrația ionilor de Pb^{2+} într-o soluție Na_2SO_4 0,02 m, cunoscînd produsul de solubilitate al $PbSO_4$, $K_s=1{,}58\cdot10^{-8}$.

35. Să se determine concentrația limită a ionilor F^- la care are loc precipitarea practic totală a ionilor de Mg^{2+}, cunoscîndu-se că pentru aceasta, valoarea maximă a concentrației unui ion nedecelabil din punct de vedere analitic nu trebuie să fie mai mare de 10^{-6} i · g/l. (Se va folosi K_s al MgF_2 din anexa XIII).

Scanned with OKEN Scanner

36. Să se determine *p*H-ul la care are loc precipitarea practic totală a ionilor de Zn^{2+} (concentrația maximă admisă $C_{Zn^{2+}}=10^{-6}$ i · g/l) cu H_2S cunoscîndu-se produsul de solubilitate al H_2S $K_s=1{,}1\cdot10^{-24}$, concentrația soluției saturate de H_2S la 25°C $C\approx0{,}1$ mol/l și constantele parțiale de ionizare a H_2S $K'=6{,}3\cdot10^{-8}$ și $K''=1{,}3\cdot10^{-12}$.

37. Cunoscînd solubilitatea Hg_2SO_4 la 25°C, $S_0=4{,}93\cdot10^{-3}$ mol/l, să se calculeze produsul de solubilitate al acestei sări.

38. Ce volum de apă este necesar pentru dizolvarea a 1,41 g AgI la 25°C? (Se va lua din anexa XIII produsul de solubilitate al AgI).

39. De cîte ori se micșorează concentrația ionilor de Pb^{2+} într-o soluție saturată de $PbSO_4$, dacă se adaugă H_2SO_4 pînă cînd concentrația acestuia în soluție ajunge la valoarea de 0,01 n? (Se va lua din anexa XIII produsul de solubilitate al $PbSO_4$).

40. Să se determine gradul de hidroliză și *p*H-ul unei soluții de KCN 0,1 m, cunoscînd constanta de ionizare $K_{HCN}=7{,}2\cdot10^{-10}$.

41. O soluție de CH_3COONa, de concentrație 8,4 g/l are *p*H=8,88. Să se determine gradul de hidroliză al sării și pe baza acestuia să se verifice constanta de ionizare a acidului acetic, la 25°C ($K_{CH_3COOH}=1{,}75\cdot10^{-5}$).

42. Să se determine gradul de hidroliză al NH_4NO_3 într-o soluție de concentrație 0,09 n. Care este *p*H-ul acestei soluții? (Se dă constanta de ionizare $K_{NH_4OH}=1{,}76\cdot10^{-5}$).

43. Să se determine constanta de hidroliză și gradul de hidroliză al acetatului de amoniu într-o soluție 0,1 n CH_3COONH_4 (Se dau $K_{CH_3COOH}=1{,}75\cdot10^{-5}$ și $K_{NH_4OH}=1{,}76\cdot10^{-5}$).

44. Să se determine *p*H-ul unei soluții 0,1 m Na_2SO_3, cunoscînd constantele parțiale de ionizare ale acidului sulfuros $K'=1{,}7\cdot10^{-2}$ și $K''=6{,}2\cdot10^{-8}$. Care este concentrația ionilor de hidrogen în soluția dată?

1.11. APLICAȚII DE CALCUL REFERITOARE LA PROCESELE ELECTROCHIMICE

1.11.1. REACȚII DE OXIDO-REDUCERE

Se numesc reacții de oxido-reducere acele reacții care sînt însoțite de schimbarea stării de valență a unora dintre elementele care intră în compoziția moleculelor reactanților.

Oxidarea este reacția în cursul căreia se elimină unul sau mai mulți electroni de la un atom sau ion, avînd loc deci o *pierdere* de electroni de către aceștia.

Reducerea este reacția în cursul căreia se fixează unul sau mai mulți electroni la un atom sau ion, avînd deci loc un *cîștig* de electroni de către aceștia.

O substanță capabilă să fixeze unul sau mai mulți electroni este numită *oxidant*; în opoziție cu aceasta, o substanță capabilă să cedeze electroni este numită *reducător*. În timp ce un reactant se oxidează, fiind deci un *agent*

Scanned with OKEN Scanner

reducător, o cantitate echivalentă din alt reactant se reduce, fiind astfel un *agent oxidant*. Într-o reacție de oxido-reducere are loc deci un transfer de electroni de la agentul reducător la agentul oxidant.

Asociind forma oxidată și forma redusă a unui aceluiași element, se realizează un *cuplu de oxido-reducere* sau *cuplu redox*. Exemple:

$$\underset{\text{reducător}}{2Cl^-} \overset{\text{oxidare}}{\underset{\text{reducere}}{\rightleftharpoons}} \underset{\text{oxidant}}{Cl_2} + 2e^-$$

$$\underset{\text{reducător}}{Sn^{2+}} \overset{\text{oxidare}}{\underset{\text{reducere}}{\rightleftharpoons}} \underset{\text{oxidant}}{Sn^{4+}} + 2e^-$$

Prin asocierea a două cupluri redox se obține o *reacție de oxido-reducere*:

de exemplu: $$Red_1 + Ox_2 \rightleftharpoons Ox_1 + Red_2$$

$$Sn^{2+} + Cl_2 \rightleftharpoons Sn^{4+} + 2Cl^-$$

Datorită sarcinii negative a electronului, la oxidare valența elementului crește (algebric) iar la reducere aceasta se micșorează.

Valența reprezintă numărul de electroni necuplați din atomul elementului care participă la formarea legăturii chimice și se determină raportînd masa atomică la echivalentul elementului respectiv (v. și relația (1-1)].

În combinațiile cu legături ionice se determiă valența și semnul acesteia; de exemplu, în molecula bromurii de sodiu valența sodiului este egală cu 1+, iar a bromului 1—. Acest fel de valență se numește *electrovalență* și se exprimă prin numărul de electroni pe care atomul i-a cedat sau i-a primit în procesul de formare a combinației ionice respective.

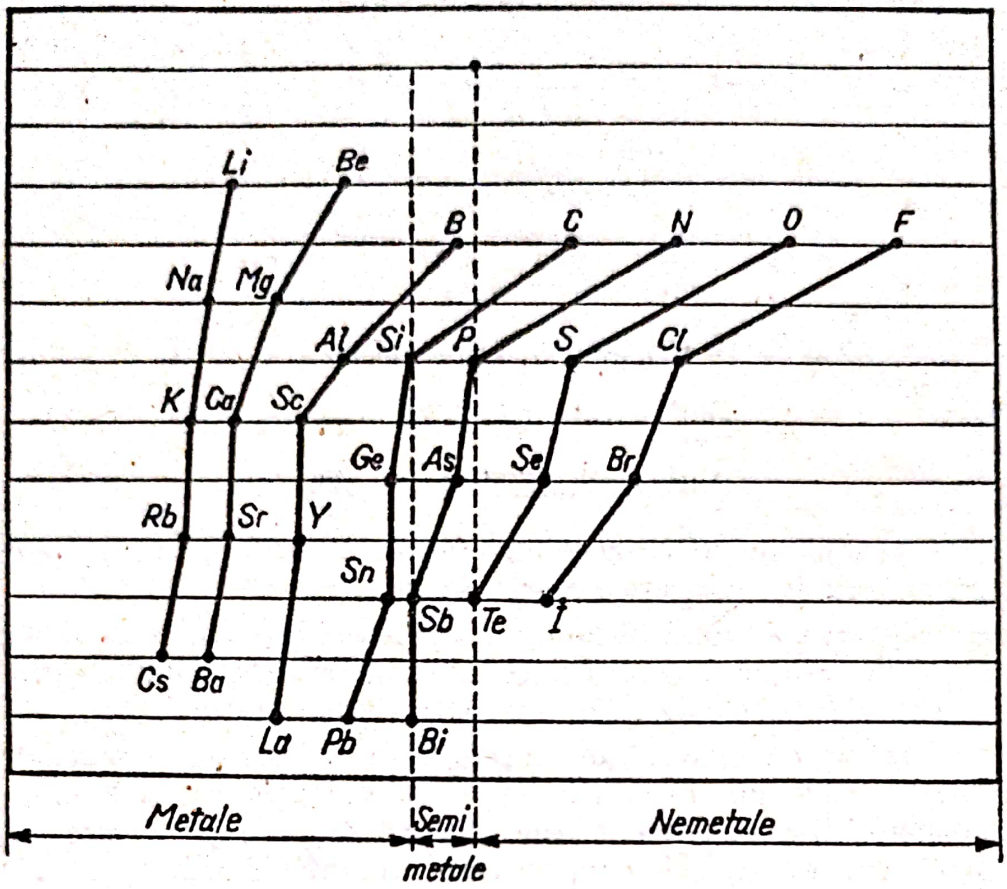
La formarea combinațiilor cu legături covalente este, de asemenea, necesar să se pună semnul valenței, care ajută la stabilirea coeficienților în ecuațiile reacțiilor de oxido-reducere. În combinațiile cu legături covalente se determină nu valența, ci așa-numitul *grad de oxidare* (numit și *număr de oxidare sau treaptă de oxidare*). *Gradul de oxidare* al unui element într-o combinație covalentă este egal cu sarcina ionului său (pozitivă sau negativă), presupunîndu-se că molecula ar fi alcătuită integral din ioni monoatomici.

1.11.1.1. Scara electronegativității. Elementele cu caracter nemetalic (F, O, N etc.) sînt numite *electronegative*, iar cele cu caracter metalic (Na, Ca, Al etc.) sînt numite *electropozitive*. Pentru determinarea gradului de oxidare al unui element existent într-o moleculă, trebuie întîi stabilit dacă acest element este mai mult sau mai puțin electronegativ, sau mai mult sau mai puțin electropozitiv decît fiecare dintre elementele cu care este legat în moleculă.

Pauling, pe baza unor date electrice și energetice, a calculat electronegativitatea unui mare număr de elemente și în loc să le clasifice în două serii distincte, le-a grupat într-o succesiune unică reprezentată în tabelul 1-1, care poate servi drept bază pentru determinarea gradului de oxidare. Elementul cel mai electronegativ este situat în partea de sus și în dreapta tabelului (F), iar elementul cel mai electropozitiv este situat în partea de jos și în stînga tabelului (Cs).

Scanned with OKEN Scanner

Electronegativități și clasificarea periodică



1.11.1.2. **Determinarea gradului de oxidare al unui element.** La determinarea gradului de oxidare al elementelor în combinații, este necesar să se țină seamă de următoarele considerații:

a) Molecula combinației trebuie să fie întotdeauna neutră electric.

b) Oxigenul are în toate combinațiile gradul de oxidare 2—, cu excepția combinațiilor peroxidice, în care gradul de oxidare al acestuia este 1— (Na_2O_2) sau are altă valoare (KO_2, KO_3) și a oxidului de fluor (F_2O), în care gradul de oxidare este 2+.

c) Hidrogenul are în toate combinațiile gradul de oxidare 1+, excepție făcînd în hidruri, în care are gradul de oxidare 1—.

d) Gradul de oxidare al metalelor în combinații este întotdeauna pozitiv.

e) Gradul de oxidare al elementului dintr-o substanță simplă este egal cu zero.

Gradul de oxidare al unui element dintr-o *combinație binară*, la care se cunoaște gradul de oxidare al celuilalt element, este egal cu produsul dintre numărul de atomi ai elementului cu gradul de oxidare cunoscut și valoarea acestui grad de oxidare, împărțit la numărul de atomi ai elementului cu grad de oxidare necunoscut și luat cu semn schimbat. De exemplu, gradul de oxidare al sulfului în SO_2 este: $-\frac{2\cdot(2-)}{1}=4+$, al ferului în Fe_2O_3 este: $-\frac{3\cdot(2-)}{2}=3+$ etc.

Scanned with OKEN Scanner

La determinarea gradului de oxidare al unui element dintr-o *combinaţie multiplă* formată din n elemente, dintre care celelalte $n-1$ elemente au gradul de oxidare cunoscut, se calculează numărul de sarcini negative şi din acesta se scade numărul de sarcini pozitive cunoscut. Diferenţa, luată cu semn schimbat, va reprezenta gradul de oxidare al elementului respectiv. De exemplu, gradul de oxidare al clorului în $NaClO_4$ este: $-[4\cdot(2-)-(1+)]=7+$.

Pentru scrierea ecuaţiilor reacţiilor de oxido-reducere, trebuie cunoscute proprietăţile oxidanţilor şi ale reducătorilor.

1.11.1.3. **Oxidanţii.** Oxidanţi pot fi: nemetale, ioni metalici, ioni compuşi sau molecule compuse.

Nemetale. Atomii nemetalelor au pe stratul electronic exterior de la patru la şapte electroni şi mai pot adiţiona electroni pînă la formarea unui număr de opt electroni (octet); cel mai uşor adiţionează electroni elementele grupei a şaptea şi cel mai greu elementele grupei a patra, elementele din grupa a cincea şi a şasea ocupînd un loc intermediar. Gradul de oxidare al nemetalelor în acest caz se va exprima printr-un număr negativ. Reducerea nemetalelor se reprezintă schematic în felul următor:

$$Cl^\circ + 1e^- \longrightarrow Cl^{1-}$$

$$O^\circ + 2e^- \longrightarrow O^{2-}$$

$$N^\circ + 3e^- \longrightarrow N^{3-} \text{ etc.}$$

Ioni metalici. Aceştia pot adiţiona electroni, reducîndu-se pînă la metal liber sau pînă la un grad de oxidare mai scăzut. De exemplu:

$$Cu^{2+} + 2e^- \longrightarrow Cu^\circ$$

$$Fe^{3+} + 1e^- \longrightarrow Fe^{2+}$$

$$Fe^{2+} + 2e^- \longrightarrow Fe^\circ \text{ etc.}$$

Cu cît atomul metalului este mai puţin reactiv, cu atît mai uşor ionul său va adiţiona electroni. Astfel, ionii de cupru adiţionează electroni mult mai uşor decît ionii de fer, de aceea ei sînt oxidanţi mult mai puternici decît ionii de fer. Ionii metalelor alcaline şi alcalino-pămîntoase adiţionează electroni numai prin reducere electrochimică, deci ei nu pot fi oxidaţi în reacţiile care se petrec în soluţii.

Ioni compuşi şi molecule compuse. Din această categorie fac parte: *Combinaţiile oxigenate ale halogenilor* de tipul: $MeHalO$, $MeHalO_2$, $MeHalO_3$ şi $MeHalO_4$, în care Me = cation de metal monovalent sau hidrogen, iar Hal = = halogen. Aceste combinaţii sînt oxidanţi puternici în mediu acid, ionul de halogen reducîndu-se pînă la ion de halogenură (Hal^-), de exemplu

$$ClO^- + 2H^+ + 2e^- \longrightarrow Cl^- + H_2O$$

$$ClO_2^- + 4H^+ + 4e^- \longrightarrow Cl^- + 2H_2O$$

$$BrO_3^- + 6H^+ + 6e^- \longrightarrow Br^- + 3H_2O$$

$$IO_4^- + 8H^+ + 8e^- \longrightarrow I^- + 4H_2O$$

Scanned with OKEN Scanner

Combinațiile oxigenate ale manganului: MnO_2, K_2MnO_4 și $KMnO_4$. Primele două combinații au proprietăți oxidante numai în mediu acid:

$$MnO_2 + 4H^+ + 2e^- \longrightarrow Mn^{2+} + 2H_2O$$

$$MnO_4^{2-} + 8H^+ + 4e^- \longrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$$

În ceea ce privește $KMnO_4$, acesta are proprietăți oxidante atît în mediu acid, cît și în mediu neutru sau bazic. În mediu acid ionul Mn^{7+} se reduce pînă la ion Mn^{2+}, în mediu neutru la MnO_2, iar în mediu alcalin doar pînă la manganat (MnO_4^{2-}):

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \longrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$$

$$MnO_4^- + 2H_2O + 3e^- \longrightarrow MnO_2 + 4HO^-$$

$$MnO_4^- + e^- \longrightarrow MnO_4^{2-}$$

Combinațiile oxigenate ale cromului: CrO_3, K_2CrO_4 și $K_2Cr_2O_7$. Ionii de cromat și cei de dicromat există concomitent în soluție, dar concentrația lor depinde de *p*H-ul mediului: în mediu acid (exces de H^+) ionii de cromat trec în ioni de dicromat:

$$2CrO_4^{2-} + 2H^+ \longrightarrow 2HCrO_4^{2} \longrightarrow Cr_2O_7^{2-} + H_2O$$

iar în mediu alcalin (exces de HO^-) are loc fenomenul invers:

$$Cr_2O_7^{2-} + 2HO^- \longrightarrow 2CrO_4^{2-} + H_2O$$

Combinațiile oxigenate ale cromului au proprietăți oxidante de obicei în mediu acid, iar reducerea cromului decurge astfel:

$$CrO_3 + 6H^+ + 3e^- \longrightarrow Cr^{3+} + 3H_2O$$

$$CrO_4^{2-} + 8H^+ + 3e^- \longrightarrow Cr^{3+} + 4H_2O$$

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \longrightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

Acidul sulfuric concentrat (H_2SO_4) are proprietăți oxidante la cald, gradul de oxidare al sulfului scăzînd pînă la 4+:

$$\overset{6+}{S}O_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- \longrightarrow \overset{4+}{S}O_2 + 2H_2O$$

În prezența unor reducători puternici bioxidul de sulf manifestă și el proprietăți oxidante:

$$SO_2 + 4H^+ + 4e^- \longrightarrow S^\circ + 2H_2O$$

Acidul azotic (HNO_3) este un agent oxidant atît în soluții concentrate cît și în soluții diluate; el poate să oxideze metale inactive, nemetale, diferite substanțe organice etc. Unele metale active (Fe, Cr, Al) sînt *pasivate* de acidul azotic concentrat (se formează un strat de oxid metalic protector) Prin interacțiunea acidului azotic concentrat cu metale inactive cum sînt: Cu, Ag, Hg, azotul își modifică gradul de oxidare de la 5+ la 2+, rezultînd azotați și NO:

$$\overset{5+}{N}O_3^- + 4H^+ + 3e^- \longrightarrow \overset{2+}{N}O + 2H_2O$$

Scanned with OKEN Scanner

Acidul azotic oxidează unele nemetale pînă la gradul de oxidare cel mai ridicat, de exemplu sulful la H_2SO_4, fosforul la H_3PO_4, arsenul la H_3AsO_4 carbonul (incandescent) la CO_2. În aceste reacţii, acidul azotic este redus la NO, N_2O_3 sau NO_2, în funcţie de concentraţia sa (30%, 55% şi respectiv 78% HNO_3).

Acidul azotos (HNO_2) este stabil numai la temperaturi scăzute (0—5°C) şi în soluţii foarte diluate. Este un agent oxidant foarte puternic care, spre deosebire de acidul azotic diluat, oxidează iodura la iod liber. Gradul de oxidare 3+ al azotului din acidul azotos se schimbă întotdeauna în 2+.

$$\overset{3+}{NO_2^-} + 2H^+ + e^- \longrightarrow \overset{2+}{NO} + H_2O$$

şi numai în cazul particular al descompunerii termice a azotitului de amoniu gradul de oxidare al azotului se schimbă de la 3+ la 0.

$$2\overset{3+}{N}O_2 + 8H^+ + 6e^- \longrightarrow \overset{0}{N_2} + 4H_2O$$

Peroxidul de hidrogen (*apa oxigenată*) *şi peroxizii metalelor*. Gradul de oxidare al oxigenului în peroxizi este 1−, sau mai mic (de exemplu în KO_2 sau KO_3). Atunci cînd apa oxigenată îşi exercită acţiunea oxidantă, gradul de oxidare al oxigenului scade la 2−.

$$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \longrightarrow 2H_2O$$

$$(H_2O_2 + 2HI \longrightarrow 2H_2O + I_2 \text{ sau } H_2O_2 + 2FeCl_2 + 4NaOH \longrightarrow 2Fe(OH)_3 + 4NaCl)$$

Notă: În prezenţa unor agenţi oxidanţi mai puternici, apa oxigenată acţionează ca reducător, gradul de oxidare al oxigenului crescînd la 0:

$$2H_2O_2 \longrightarrow H_2O + O_2$$

$$(H_2O_2 + Ag_2O \longrightarrow 2Ag + H_2O + O_2 \text{ sau } K_2Cr_2O_7 + 4H_2SO_4 + 3H_2O_2 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 7H_2O + 3O_2 \text{ sau } 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 + 5H_2O_2 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 8H_2O + 5O_2)$$

Bioxidul de plumb (PbO_2) are proprietăţi aşa de puternic oxidante în mediu acid, încît poate să oxideze chiar şi combinaţiile manganului cu orice grad de oxidare pînă la gradul maxim de oxidare 7+ (permanganat). Gradul de oxidare al plumbului se schimbă astfel:

$$PbO_2 + 4H^+ + 2e^- \longrightarrow Pb^{2+} + 2H_2O$$

Acizii oxigenaţi ai elementelor care posedă un grad de oxidare variabil (Se, Te, As etc.). Aceştia au proprietăţi oxidante numai în mediu acid, iar gradul de oxidare al elementului se schimbă fie pînă la 0, fie pînă la un stadiu intermediar:

$$SeO_4^{2-} + 2H^+ + 2e^- \longrightarrow SeO_3^{2-} + H_2O$$

$$SeO_3^{2-} + 6H^+ + 4e^- \longrightarrow Se + 3H_2O$$

$$SeO_4^{2-} + 8H^+ + 6e^- \longrightarrow Se + 4H_2O$$

$$AsO_4^{3-} + 2H^+ + 2e^- \longrightarrow AsO_3^{3-} + H_2O$$

Persulfatul de amoniu $(NH_4)_2S_2O_8$). Gradul de oxidare (7+) al sulfului este mai mare decît numărul grupei din sistemul periodic al elementelor din care acesta face parte (grupa VI), acest fapt explicîndu-se prin aceea că în molecula combinației respective există o grupă peroxidică. Modificarea gradului de oxidare al sulfului se face după schema:

$$\overset{7+}{S_2O_8^{2-}} + 2e^- \longrightarrow 2\overset{4+}{S}O_4^{2-}$$

În general, combinațiile în care intră *elemente cu grad de oxidare intermediar*, în anumite condiții pot suferi un proces de *disproporționare* (*dismutație*), transformîndu-se în două noi tipuri de combinații: un tip în care *elementul* are un grad de oxidare mai mare decît în combinația inițială și alt tip în care *elementul* are un grad de oxidare inferior. Exemple:

$$4\overset{4+}{Na_2}SO_3 \xrightarrow{t^\circ} 3\overset{6+}{Na_2}SO_4 + \overset{2-}{Na_2}S$$

$$4\overset{5+}{K}ClO_3 \xrightarrow{t^\circ} 3\overset{7+}{K}ClO_4 + KCl$$

$$3\overset{6+}{K_2}MnO_4 + 2H_2O \xrightarrow{25^\circ C} 2\overset{7+}{K}MnO_4 + \overset{4+}{Mn}O_2 + 4KOH$$

1.11.1.4. **Reducătorii.** Reducători pot fi: nemetale în stare liberă, combinațiile lor binare cu metalele, metale și ionii lor capabili să-și mărească gradul de oxidare, cum și molecule compuse ale metalelor și nemetalelor în care acestea au un grad de oxidare intermediar.

Nemetalele (H_2, C, P, Si, S, Se etc). Sînt agenți reducători de obicei la temperaturi ridicate. Prin cedare de electroni, în majoritatea cazurilor aceștia se transformă în substanțe compuse, cu legături covalente și mai rar cu legături ionice. Halogenii de obicei nu cedează electroni; combinațiile lor oxigenate se formează pe baza reacției de disproporționare sau prin oxidare electrochimică.

Combinațiile binare ale nemetalelor cu metalele (hidruri, boruri, arseniuri, carburi, siliciuri, fosfuri, nitruri, sulfuri, seleniuri, teluriuri și halogenuri).

Dacă reducătorii fac parte din aceeași grupă a sistemului periodic al elementelor, reactivitatea lor crește în ordine de sus în jos în grupă. De exemplu, cu un același oxidant, iodurile se vor oxida mai ușor decît bromurile, iar acestea mai ușor decît clorurile etc. Oxidarea ionilor cu sarcină negativă poate avea loc pînă la nemetal liber, sau pînă la un grad mai înalt de oxidare, în funcție de reactivitatea oxidantului; de exemplu:

$$S^{2-} - 2e^- \longrightarrow S^0$$
$$S^{2-} - 6e^- \longrightarrow S^{4+}$$
$$S^{2-} - 8e^- \longrightarrow S^{6+}$$

Metalele, după activitate (tendința de a ceda electroni) sînt orînduite într-o serie („seria tensiunilor", v. mai departe, p. 167) în care capacitatea reducătoare scade de la stînga la dreapta. Oxidarea metalelor se face după schema:

$$Me - ne^- \longrightarrow Me^{n+}$$

Scanned with OKEN Scanner

Ionii metalelor, capabili să-şi mărească gradul lor de oxidare, cum sînt de exemplu: Fe^{2+}, Cu^{+}, Sn^{2+}, Hg^{+}, Mn^{2+}, Cr^{3+} etc. În funcţie de tăria oxidantului şi de natura mediului de reacţie, unii dintre aceştia se pot oxida pînă la gradul cel mai înalt de oxidare sau pînă la un grad intermediar; de exemplu:

$$Mn^{2+} - 5e^{-} + 4H_2O \longrightarrow MnO_4^{-} + 8H^{+}$$

$$Mn^{2+} - 2e^{-} + 2H_2O \longrightarrow MnO_2 + 4H^{+}$$

Molecule compuse sînt moleculele unor metale şi nemetale cu grad de oxidare intermediar, capabile să-şi mărească gradul de oxidare: FeO, CrO, MnO_2, Na_2SO_3, $Na_2S_2O_3$, $Na_2S_2O_5$, $Na_2S_2O_4$, CO, NO, SO_2, H_2SO_3, HNO_2 şi sărurile sale, H_2O_2, CH_2O, HCOOH, glucoza etc. O parte din aceşti compuşi (SO_2, MnO_2, H_2O_2, HNO_2 etc.), în funcţie de proprietăţile substanţei cu care reacţionează (oxidant sau reducător), se comportă ca reducători sau ca oxidanţi. Astfel, SO_2 (sau H_2SO_3) se comportă ca reducător faţă de O_2 sau Cl_2 şi ca oxidant faţă de H_2S. Un reducător particular este tiosulfatul de sodiu ($Na_2S_2O_3$). În funcţie de tăria oxidantului, se pot forma diferiţi produşi de oxidare. Astfel, la oxidarea lentă a tiosulfatului în mediu acid sau neutru, cu oxigen atmosferic, o parte din sulf se oxidează la sulf liber:

$$S_2O_3^{2-} - 2e^{-} + H_2O \longrightarrow SO_4^{2-} + S^{\circ} + 2H^{+}$$

Oxidanţii puternici oxidează tot sulful din tiosulfat pînă la sulfat:

$$S_2O_3^{2-} - 8e^{-} + 5H_2O \rightarrow 2SO_4^{2-} + 10H^{+}$$

În reacţia tiosulfatului cu iod se formează tetrationat (metodă folosită în chimia analitică pentru dozarea iodometrică a unor substanţe)

$$2S_2O_3^{2-} - 2e^{-} \longrightarrow S_4O_6^{2-}$$

1.11.1.5. **Punerea în ecuaţie a reacţiilor de oxido-reducere.** La stabilirea ecuaţiilor reacţiilor de oxido-reducere, trebuie în primul rînd să se ştie în ce se transformă substanţele în urma reacţiei, lucru prevăzut pe baza proprietăţilor cunoscute ale oxidanţilor şi reducătorilor.

În al doilea rînd trebuie stabiliţi coeficienţii oxidantului şi reducătorului (coeficienţi „de bază" sau „principali"); acest lucru se realizează aplicînd schema bilanţului de electroni (v. mai jos aplicaţii practice), care se bazează pe faptul că *numărul de electroni cedaţi de reducător trebuie să fie egal cu numărul de electroni primiţi de oxidant* (legea conservării sarcinilor).

În al treilea rînd trebuie stabiliţi şi coeficienţii celorlalte substanţe participante la reacţie (coeficienţi „secundari"), ale căror elemente care le compun nu au suferit proces de oxidare sau de reducere, pentru respectarea legii conservării masei în ansamblul reacţiei de oxido-reducere respectivă. La stabilirea coeficienţilor secundari, coeficienţii de bază se pot modifica, dar raportul dintre ei trebuie să rămînă constant.

Mai trebuie menţionat faptul că în reacţiile de oxido-reducere care au loc în soluţie apoasă uneori se consumă şi o parte din apă, lucru care reiese în urma bilanţului de masă efectuat după stabilirea coeficienţilor substanţelor care intervin în ecuaţie.

Scanned with OKEN Scanner

Exemple de analiză a unor reacţii de oxido-reducere şi de punere în execuţie

1. $FeO + Al \longrightarrow ?$

Rezolvare

Prin interacţiunea dintre Al şi FeO, la temperatură, se formează Al_2O_3 şi Fe („alumino-termie", metodă de obţinere a unor metale ca V, Cr, Mn, Fe în stare pură). Schema bilanţului de electroni este:

$$3 \mid Fe^{2+} \xrightarrow{+2e^-} Fe^0 \quad \text{s-a redus, este un oxidant}$$

$$2 \mid Al^0 \xrightarrow{-3e^-} Al^{3+} \quad \text{s-a oxidat, este un reducător.}$$

Deci, ecuaţia de oxido-reducere este:

$$3\,FeO + 2\,Al \longrightarrow Al_2O_3 + 3\,Fe$$

2. $HCl + NaClO_3 \longrightarrow ?$

Rezolvare

Acidul clorhidric este oxidat de cloratul de sodiu, avînd loc degajare de clor; din reacţie mai rezultă NaCl (prin reducerea cloratului) şi apă.

Schema bilanţului de electroni este:

$$6 \mid Cl^- \xrightarrow{-1e^-} Cl^0 \quad \text{s-a oxidat, este reducător}$$

$$1 \mid Cl^{5+} \xrightarrow{-6e^-} Cl^- \quad \text{s-a redus, este oxidant}$$

Ecuaţia reacţiei de oxido-reducere va fi:

$$6\,HCl + NaClO_3 \longrightarrow 3\,Cl_2\uparrow + NaCl + 3\,H_2O$$

3. $NaNO_2 + KMnO_4 + H_2SO_4 \longrightarrow ?$

Rezolvare

În urma reacţiei, $NaNO_2$ este oxidat la $NaNO_3$ pe seama micşorării gradului de oxidare al manganului de la 7+ la 2+ (se formează $MnSO_4$). Schema bilanţului de electroni este:

$$5 \mid N^{3+} \xrightarrow{-2e^-} Ni^{5+} \quad \text{s-a oxidat, este reducător}$$

$$2 \mid Mn^{7+} \xrightarrow{+6e^-} Mn^{2+} \quad \text{s-a redus, este oxidant}$$

Ecuaţia reacţiei de oxido-reducere va fi:

$$5\,NaNO_2 + 2\,KMnO_4 + 3\,H_2SO_4 \longrightarrow 5\,NaNO_3 + 2\,MnSO_4 + K_2SO_4 + 3\,H_2O$$

4. $K_2Cr_2O_7 + H_2O_2 + H_2SO_4 \rightarrow ?$

Rezolvare

Apa oxigenată reduce dicromatul în mediu acid, avînd loc degajare de oxigen şi formare de sare cromică (Cr^{3+}). Schema bilanţului de electroni este:

$$6 \mid 3 \mid O^- \xrightarrow{-1e^-} O^0 \quad \text{s-a oxidat, este reducător}$$

$$2 \mid 1 \mid Cr^{6+} \xrightarrow{+3e^-} Cr^{3+} \quad \text{s-a redus, este oxidant}$$

Ecuaţia reacţiei de oxido-reducere va fi:

$$K_2Cr_2O_7 + 3H_2O_2 + 4H_2SO_4 \longrightarrow Cr_2(SO_4)_3 + 3O_2\uparrow + K_2SO_4 + 7\,H_2O$$

5. $As_2S_3 + HNO_3 \longrightarrow ?$

Scanned with OKEN Scanner

Rezolvare

Sulfura de arsen este transformată de acidul azotic concentrat, luat în exces, la fierbere, în acid arsenic și acid sulfuric, din reacție degajîndu-se oxid de azot (NO). Schema bilanțului de electroni este:

$$6 \mid 3 \mid As^{3+} \xrightarrow{-2e^-} As^{5+} \quad \text{s-a oxidat, este reducător}$$

$$4 \mid 2 \mid N^{5+} \xrightarrow{+3e^-} N^{2+} \quad \text{s-a redus, este oxidant}$$

$$9 \mid 3 \mid S^{2-} \xrightarrow{-8e^-} S^{6+} \quad \text{s-a oxidat, este reducător}$$

$$24 \mid 8 \mid N^{5+} \xrightarrow{+3e^-} N^{2+} \quad \text{s-a redus, este oxidant.}$$

Din reacția globală a celor două procese de oxido-reducere (care se petrec simultan), scrisă pe baza coeficienților „de bază" determinați prin punerea de acord a celor două scheme de bilanț de electroni, reiese că se consumă și patru molecule de apă din mediul de reacție, egalîndu-se astfel cei doi membri ai ecuației:

$$3\,As_2S_3 + 28\,HNO_3 + 4\,H_2O \longrightarrow 6\,H_3AsO_4 + H_2SO_4 + 28NO\uparrow$$

1.11.1.6. Seria activității metalelor (seria tensiunilor).

Potențiale de oxidare standard. Prin aranjarea metalelor și a hidrogenului într-un șir, în ordinea descrescătoare a capacității lor de a ceda electroni, rezultă așa-numita *serie a activității metalelor* sau *serie a tensiunilor:* Li, K, Ba, Ca, Na, Mg, Al, Mn, Zn, Cr, Fe, Cd, Co, Ni, Mo, Sn, Pb, H, Cu, Ag, Hg, Pt, Au.

Pe baza acestei serii se pot face următoarele observații importante:

a) Atomii fiecărui metal dislocuiesc atomii tuturor metalelor care îl urmează în serie din soluțille sărurilor lor, adică reduc ionii acestora cedîndu-le electroni, transformîndu-se prin aceasta ei înșiși în ioni. După poziția reciprocă a metalelor în seria de activitate se poate prevedea posibilitatea desfășurării unor astfel de reacții. De exemplu, prin introducerea unei plăcuțe de zinc într-o soluție de azotat de plumb este posibilă reacția:

$$Zn + Pb(NO_3)_2 \longrightarrow Zn(NO_3)_2 + Pb$$

datorită plasării zincului în seria de activitate mai la stînga față de plumb, deci datorită electropozitivității mai mari a zincului, adică capacității sale mai ridicate de a ceda electroni pe care îi preia ionii de plumb (Pb^{2+}), trecînd în atomi (Pb); atomii de zinc (Zn) se transformă în urma acestui proces în ioni (Zn^{2+}). Din considerente de ordin similar, următoarea reacție nu poate avea loc de la stînga la dreapta, ci numai invers.

$$Cu + FeSO_4 \not\longrightarrow CuSO_4 + Fe$$

b) Numai metalele aflate în stînga hidrogenului în seria de activitate eliberează hidrogen în contact cu acizii, de exemplu:

$$Mg + 2HCl \longrightarrow MgCl_2 + H_2\uparrow$$

$$Zn + 2HCl \longrightarrow ZnCl_2 + H_2\uparrow \text{ etc.}$$

Metalele care urmează după hidrogen în seria de activitate nu se comportă în acest fel; ele reacționează numai cu acizii oxigenați pe care îi pot reduce, de

exemplu cuprul[1] cu acidul azotic sau cu acidul sulfuric, ambii concentrați, cînd rezultă sare cuprică ($Cu(NO_3)_2$, $CuSO_4$) și se degajă NO, respectiv SO_2.

Fiecare metal din seria tensiunilor este caracterizat prin așa-numitul *potențial de oxidare standard* (*sau normal*)-$E°$, care este o măsură a capacității oxidante sau reducătoare a acestuia, funcție de tendința lui de a accepta sau de a ceda electroni (tabelul 1.2)

Tabelul 1.2

Potențiale de oxidare standard, $E°$, ale unor metale în raport cu electrodul*) de hidrogen, la 25°C

Electrodul		Reacția	E^0, V
Forma redusă	Forma oxidată		
Li	Li^+	$Li \longrightarrow Li^+ + e^-$	−3,02
K	K^+	$K \longrightarrow K^+ + e^-$	−2,92
Ba	Ba^{2+}	$Ba \longrightarrow Ba^{2+} + 2e^-$	−2,90
Ca	Ca^{2+}	$Ca \longrightarrow Ca^{2+} + 2e^-$	−2,87
Na	Na^+	$Na \longrightarrow Na^+ + e^-$	−2,71
Mg	Mg^{2+}	$Mg \longrightarrow Mg^{2+} + 2e^-$	−2,34
Al	Al^{3+}	$Al \longrightarrow Al^{3+} + 3e^-$	−1,67
Mn	Mn^{2+}	$Mn \longrightarrow Mn^{2+} + 2e^-$	−1,05
Zn	Zn^{2+}	$Zn \longrightarrow Zn^{2+} + 2e^-$	−0,76
Cr	Cr^{3+}	$Cr \longrightarrow Cr^{3+} + 3e^-$	−0,71
Fe	Fe^{2+}	$Fe \longrightarrow Fe^{2+} + 2e^-$	−0,44
Cd	Cd^{2+}	$Cd \longrightarrow Cd^{2+} + 2e^-$	−0,40
Co	Co^{2+}	$Co \longrightarrow Co^{2+} + 2e^-$	−0,28
Ni	Ni^{2+}	$Ni \longrightarrow Ni^{2+} + 2e^-$	−0,25
Mo	Mo^{3+}	$Mo \longrightarrow Mo^{3+} + 3e^-$	≈ −0,20
Sn	Sn^{2+}	$Sn \longrightarrow Sn^{2+} + 2e^-$	−0,136
Pb	Pb^{2+}	$Pb \longrightarrow Pb^{2+} + 2e^-$	−0,126
H_2	H^+	$1/2\ H_2 \longrightarrow H^+ + e^-$	0,00
Cu	Cu^{2+}	$Cu \longrightarrow Cu^{2+} + 2e^-$	+0,34
Cu	Cu^+	$Cu \longrightarrow Cu^+ + e^-$	+0,52
Ag	Ag^+	$Ag \longrightarrow Ag^+ + e^-$	+0,80
Hg	Hg^{2+}	$Hg \longrightarrow Hg^{2+} + 2e^-$	+0,85
Pt	Pt^{2+}	$Pt \longrightarrow Pt^{2+} + 2e^-$	≈ +1,20
Au	Au^{3+}	$Au \longrightarrow Au^{3+} + 3e^-$	+1,42

* *Electrodul* (unei pile electrice) este sistemul format dintr-un conductor electronic și soluția de electrolit în care acesta este cufundat

Valoarea potențialului de oxidare a unui metal este determinată cu ajutorul unei construcții speciale (pilă electrică), *în condiții standard* (t=25°C p=1 at), față de soluția unei sări a lui în care activitatea ionilor metalului este egală cu unitatea (a_{Me^+}=1 ion-g/l) și este raportată la *potențialul standard* (*normal*) *al electrodului de hidrogen*, considerat în mod convențional ca fiind egal cu zero. (Se consideră egal cu zero, potențialul unui electrod de hidrogen, atunci cînd activitatea ionilor de hidrogen în soluție este egală cu unitatea, a_{H^+}=1 ion-g/l, iar presiunea hidrogenului gazos, H_2, este de 1 at).

[1] Referitor la posibilitatea cuprului de a reacționa cu acidul clorhidric concentrat, cu degajare de H_2, trebuie menționat faptul că din reacție rezultă un ion complex $[CuCl_2]$; în urma acestui lucru, concentrația ionilor cuproși (Cu^+) este așa de mult micșorată, încît potențialul cuprului scade sub cel al hidrogenului (v. mai departe).

Scanned with OKEN Scanner

Notă: Electrodul de hidrogen (v. fig. 1.30) este format dintr-o mică placă de platină platinată (placă de platină acoperită prin depunere electrolitică cu un strat subțire de platină spongioasă, numit și „negru de platină") cufundată într-o soluție de H_2SO_4 2n (a cărei activitate $a_{H^+} \approx 1$). Prin soluție se trece un curent slab de hidrogen, la presiunea $p=1$ at, care saturează placa și spală suprafața electrodului de platină. Hidrogenul „dizolvat" în platina spongioasă sub formă de atomi, H, care au tendința de a trimite protoni, H^+, în soluție, se comportă astfel ca un metal. Reacția chimică la electrod este deci următoarea: $1/2\ H_2 \rightarrow H^+ + e^-$

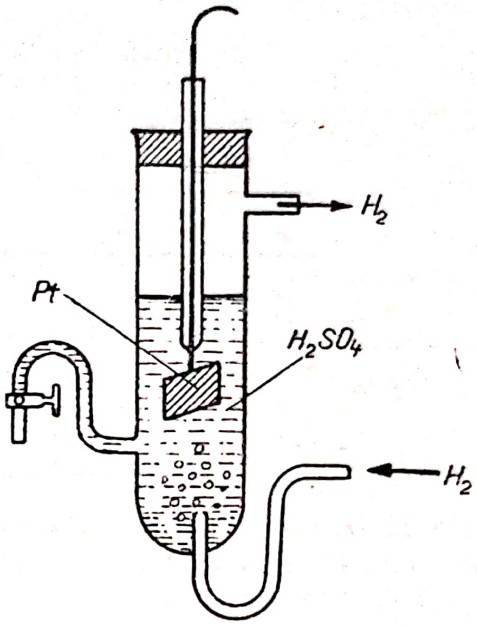


Fig. 1.30. Electrecord de hidrogen.

După cum reiese din datele prezentate în tabelul 1.2 metalele sînt așezate în seria de activitate în ordinea crescătoare algebric a potențialelor de oxidare ale acestora. Toate metalele așezate în acest tabel deasupra hidrogenului (sau în stînga acestuia în seria tensiunilor) au potențialul de oxidare negativ, cedează mai ușor electroni trecînd în ioni și se numesc obișnuit „metale comune". Metalele așezate în tabel sub hidrogen (sau în dreapta acestuia în seria tensiunilor) au potențialul de oxidare pozitiv, formează mai greu ioni și se numesc obișnuit „metale nobile". Un metal este deci un reducător cu atît mai puternic, cu cît potențialul său de oxidare standard este mai scăzut. Ionii metalelor nobile sînt oxidanți.

Pe baza datelor din tabelul 1-2 se poate prevedea și demonstra dacă un metal poate să reacționeze cu acizii, cu degajare de hidrogen și ce combinație (sare) rezultă atunci cînd ionul metalului poate exista în mai multe stări de oxidare:

Exemple

1. Poate o soluție apoasă de acid clorhidric să atace o plăcuță de zinc și respectiv una de cupru?

Rezolvare

$$Zn \longrightarrow Zn^{2+} + 2e^- \qquad E^0 = -0{,}76\ V$$
$$1/2\ H_2 \longrightarrow H^+ + e^- \qquad E^0 = 0V$$
$$Cu \longrightarrow Cu^{2+} + 2e^- \qquad E^0 = +0{,}34V$$

Zn este mai reducător decît H_2 și Cu, iar Cu^{2+} este mai oxidant decît H^+ și Zn^{2+}. Zincul poate atunci să reducă ionii H^+, în timp ce cuprul nu poate. Deci numai zincul va putea fi atacat de soluția apoasă de acid clorhidric.

2. De ce se obține $FeCl_2$ și nu $FeCl_3$ prin acțiunea unei soluții de HCl asupra Fe?

Rezolvare

$$Fe \longrightarrow Fe^{2+} + 2e^- \qquad E^\circ = -0{,}44\ V$$
$$1/2\ H_2 \longrightarrow H^+ + e^- \qquad E^\circ = 0\ V$$
$$Fe^{2+} \longrightarrow Fe^{3+} + e^- \qquad E^\circ = +0{,}77\ V$$

Scanned with OKEN Scanner

Fe poate să reducă ionii H^+ pentru a forma ioni feroşi (Fe^{2+}), dar el nu poate să formeze ioni ferici (Fe^{3+}) deoarece aceştia vor fi reduşi de hidrogenul care se degajă.

Au fost determinate potenţiale de oxidare standard şi pentru anioni şi nemetalele pe care aceştia le formează prin pierdere de electroni (v. tabelul

Tabelul 1.3

Potenţiale de oxidare standard, E^0, ale unor nemetale, în raport cu electrodul de hidrogen, la 25°C

Electrodul		Reacţia	E^0, V
Forma redusă	Forma oxidată		
HO^-	O_2	$2\,HO^- \longrightarrow 1/2\,O_2 + H_2O + 2e^-$	+0,40
S^{2-}	S	$S^{2-} \longrightarrow S + 2e^-$	+0,48
I^-	I_2	$I^- \longrightarrow 1/2\,I_2 + e^-$	+0,536
Br^-	Br_2	$Br^- \longrightarrow 1/2\,Br_2 + e^-$	+1,066
Cl^-	Cl_2	$Cl^- \longrightarrow 1/2\,Cl_2 + e^-$	+1,36
F^-	F_2	$F^- \longrightarrow 1/2\,F_2 + e^-$	+2,85

1.3), la fel ca şi pentru metale şi cationii lor. Un nemetal este un oxidant cu atît mai puternic, cu cît potenţialul său de oxidare standard este mai ridicat (faţă de hidrogen).

Reacţiile la electrozi descrise pînă aici constau într-un transfer de electroni între un element (metal, nemetal) şi ionii lui. Există însă şi electrozi în care se produce un transfer de electroni între doi ioni (monoatomici sau complecşi), ai aceluiaşi element, aflaţi în stări de oxidare diferite. În tabelul 1.4 sînt redate potenţialele redox ale cîtorva electrozi de acest fel, în care fiecare sistem (cuplu) redox cu potenţialul pozitiv mai mare va fi oxidant faţă de un alt sistem (cuplu) cu potenţialul pozitiv mai mic. Cu cît vor fi mai îndepărtate aceste sisteme în tabel, cu atît va fi mai mare tendinţa lor de a reacţiona între ele; de exemplu, dintre cele două posibilităţi de oxidare a clorurii stanoase la clorură stanică, redate mai jos, cea cu permanganat de potasiu are loc mai uşor:

$$SnCl_2 + 2FeCl_3 \longrightarrow SnCl_4 + 2FeCl_2$$

$$5SnCl_2 + 2KMnO_4 + 16HCl \longrightarrow 5SnCl_4 + 2KCl + 2MnCl_2 + 8H_2O$$

După cum s-a menţionat, potenţialele de oxido-reducere au fost determinate în condiţii limitate (standard), acestea fiind influenţate de activitatea ionilor din soluţie, temperatură, *p*H, prezenţa unor ioni străini etc. În cazul general, potenţialul E al unui sistem de oxido-reducere se determină cu ajutorul *ecuaţiei lui Nernst*:

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}} \qquad (174)$$

în care:

E° este potenţialul de oxidare standard al sistemului redox;
R — constanta universală a gazelor perfecte (8,314 J/mol. °K);

Scanned with OKEN Scanner

T — temperatura absolută, în °K;
F — constanta lui Faraday (96 500 coulombi);
n — numărul de electroni care intervin în sistemul redox;
a_{ox} — activitatea formei oxidate (oxidantului), în ioni-g/l;
a_{red} — activitatea formei reduse (reducătorului), în ioni-g/l.

Tabelul 1-4

Potențiale de oxidare standard, E^0, ale unor sisteme (cupluri) redox, în raport cu electrodul de hidrogen, la 25°C

Electrodul		Reacția	E^0, V
Forma redusă	Forma oxidată		
*Cr^{2+}	Cr^{3+}	$Cr^{2+} \longrightarrow Cr^{3+} + e^-$	−0,41
Sn^{2+}	Sn^{+}	$Sn^{2+} \longrightarrow Sn^{+} + 2e^-$	+0,15
Cu^{+}	Cu^{2+}	$Cu^{+} \longrightarrow Cu^{2+} + e^-$	+0,167
$Fe(CN)_6]^{4+}$	$Fe(CN)_6]^{3-}$	$Fe(CN)_6]^{4-} \longrightarrow Fe(CN)_6]^{3-} + e^-$	+0,36
MnO_2	MnO_4^-	$MnO_2 + 4HO^- \longrightarrow MnO_4^- + 2H_2O + 3e^-$	+0,57
Fe^{2+}	Fe^{3+}	$Fe^{2+} \longrightarrow Fe^{3+} + e^-$	+0,77
NO_2	NO_3^-	$NO_2 + H_2O \longrightarrow NO_3^- + 2H^+ + e^-$	+0,81
NO	NO_3^-	$NO + 2H_2O \longrightarrow NO_3^- + 4H^+ + 3e^-$	+0,95
ClO_3^-	ClO_4^-	$ClO_3^- + H_2O \longrightarrow ClO_4^- + 2H^+ + e^-$	+1,0
$2\,Cr^{3+}$	$Cr_2O_7^{2-}$	$2\,Cr^{3+} + 7H_2O \longrightarrow Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^-$	+1,36
Pb^{2+}	PbO_2	$Pb^{2+} + 2H_2O \longrightarrow PbO_2 + 4H^+ + 2e^-$	+1,46
Mn^{2+}	MnO_4^-	$Mn^{2+} + 4H_2O \longrightarrow MnO_4^- + 8H^+ + 5e^-$	+1,52
H_2O	H_2O_2	$2H_2O \longrightarrow H_2O_2 + 2H^+ + 2e^-$	+1,77
Ag^{+}	Ag^{2+}	$Ag^{+} \longrightarrow Ag^{2+} + e^-$	+1,98
SO_4^{2-}	$S_2O_8^{2-}$	$2\,SO_4^{2-} \longrightarrow S_2O_8^{2-} + 2e^-$	+2,05

* Se observă că din această serie numai Cr^{2+} are capacitatea de a elibera H_2 din apă.

Notă. În cazul în care în sistemul redox intervin doi sau mai mulți ioni identici ai formei oxidate sau reduse, atunci în expresia (1-174) activitățile acestora se iau la puteri egale cu coeficienții din ecuația chimică respectivă.

În calcule aproximative și la diluții mari ale soluțiilor, precum și în absența ionilor străini, se pot considera activitățile egale cu concentrațiile molare, C; la 25°C și efectuînd înlocuirile mărimilor respective în ecuația (1-174), se obține în acest caz *relația uzuală de calcul a potențialului de oxidare al unui sistem redox:*

$$E = E^0 + \frac{0{,}059}{n} \log \frac{C_{ox}}{C_{red}}. \qquad (1\text{-}175)$$

În cazul unui cuplu redox format dintr-un metal și ionii săi, deoarece concentrația formei reduse (a metalului) este o mărime care poate fi considerată constantă atunci ea se înglobează în valoarea lui E^0 și relația (1-175) devine:

$$E = E^0 + \frac{0{,}059}{n} \log C_{ox}. \qquad (1\text{-}176)$$

Scanned with OKEN Scanner

Exemplu

Să se analizeze cum variază potențialul de oxidare standard al sistemului redox Sn^{2+}/Sn^{4+} dacă: a) concentrația molară a reducătorului se mărește de 10 ori față de cea a oxidantului; b) concentrația oxidantului se mărește de 25 de ori față de cea a reducătorului.

Rezolvare

Potențialul de oxidare standard al sistemului redox Sn^{2+}/Sn^{4+} este $E^0=0{,}15$V (v. tabelul 1.4). Se aplică relația (1-175):

a) $E=+0{,}15+\frac{0{,}059}{2}\log 0{,}1=+0{,}12$V

b) $E=+0{,}15+\frac{0{,}059}{2}\log 25=+0{,}191$V

În cazul datelor din problemă, la mărirea concentrației formei reduse potențialul de oxidare al sistemului scade cu 0,03 V, iar la mărirea concentrației formei oxidate potențialul de oxidare crește cu 0,041 V.

Este important de arătat că în reacțiile de oxido-reducere în care apar protoni, *p*H-ul soluției are influență asupra potențialului redox; astfel, pentru sistemul:

$$Mn^{2+}+4H_2O \rightleftarrows MnO_4^- +8H^+ +5e^-$$

potențialul de oxidare la 25°C este egal cu:

$$E=E^\circ+\frac{0{,}059}{5}\log\frac{C_{MnO_4^-}\cdot C_{H^+}^8}{C_{Mn^{2+}}} \text{ sau } E=E^\circ+\frac{0{,}059}{5}\log\frac{C_{MnO_4^-}}{C_{Mn^{2+}}}-\frac{0{,}059}{5}\cdot 8pH$$

Într-adevăr, atunci cînd $C_{H^+}=1$, potențialul normal al sistemului redox $Mn^{2+}/MnO_4^-+8H^+$ este egal cu $E^0=+1{,}52$ V (v. tabelul 1.4)

Exemplu

Să se calculeze valoarea potențialului normal al sistemului redox $Mn^{2+}/MnO_4^-+8H^+$ la pH=6.

Rezolvare

$$E=E^0-\frac{0{,}059}{5}\cdot 8\cdot pH=1{,}59-\frac{0{,}059}{5}\cdot 8\cdot 6\approx+0{,}954\text{V}.$$

În ce privește influența unor ioni străini asupra potențialelor redox, aceștia le micșorează prin prezența lor datorită efectului de complexare pe care îl produc, ceea ce are drept rezultat scăderea activității (concentrației) ionilor sistemului redox în soluție.

1.11.1.7. **Realizarea unei pile electrice.** Prin *pilă electrică* (*element voltaic* sau *element galvanic*) se înțelege o sursă generatoare de curent electric, printr-un proces chimic la care participă un electrolit. Aceasta se realizează prin asocierea a doi *electrozi* de potențial diferit. Contactul electric al electrozilor în interiorul pilei are loc prin intermediul electroliților lor. Cînd electrozii sînt uniți în exteriorul pilei printr-un conductor electric, prin acesta trece un curent electric, adică circulă electroni de la polul negativ la cel pozitiv. La electrodul al cărui potențial este mai scăzut se vor produce electroni și acesta va fi polul negativ;

Scanned with OKEN Scanner

la electrodul cu potențial mai ridicat va avea loc un consum de electroni, acesta fiind polul pozitiv.

Electrodul 1 $\quad Red_1 \longrightarrow Ox_1 + ne^- \quad E_1$

Electrodul 2 $\quad Red_2 \longrightarrow Ox_2 + ne^- \quad E_2$ $\qquad$ unde $E_1 < E_2$

Reacția globală a procesului va fi:

$$Red_1 + Ox_2 \rightleftharpoons Ox_1 + Red_2$$

După cum s-a mai spus, la suprafața de contact dintre fiecare din cei doi conductori electronici și electrolitul din jurul său se stabilește o diferență de potențial, numită *potențial de electrod*. Suma algebrică a potențialelor celor doi electrozi reprezintă *forța electromotoare* (*f.e.m.*) *a pilei* (E_p) care, ținînd seamă de ecuația (1-175), se determină la 25°C cu relația:

$$E_p = E_2 - E_1 = E_2^\circ - E_1^\circ + \frac{0{,}059}{n} \log \frac{C_{red_1} \cdot C_{ox_2}}{C_{ox_1} \cdot C_{red_2}} \qquad (1\text{-}177)$$

Forța electromotoare este funcție de concentrații și se va anula atunci cînd $E_2 = E_1$; cînd această egalitate va fi satisfăcută, sistemul nu va mai evolua, el fiind atunci în stare de echilibru.

Există diverse tipuri de pile electrice. Una dintre cele mai simple este *pila Daniel-Jacobi*. Aceasta se compune dintr-un vas despărțit în două compartimente printr-un perete de material ceramic poros, numit *diafragmă*. Într-unul din compartimente se află o placă de zinc cufundată într-o soluție *diluată* de $ZnSO_4$, iar în cealaltă compartiment se află o placă de cupru cufundată într-o soluție *concentrată* de $CuSO_4$; diafragma împiedică (mai mult sau mai puțin perfect) amestecarea soluțiilor, dar permite trecerea ionilor SO_4^{2-} în timpul funcționării pilei (v. fig. 1.31, *a*). Într-o altă variantă constructivă a acestei pile cele două compartimente separate complet între ele sînt unite printr-un sifon umplut cu un electrolit cu anion comun (SO_4^{2-}) al ambilor electroliți (v. fig. 1-31, *b*).

Atîta timp cît cele două plăci metalice nu sînt unite în exterior printr-un conductor electric (fir metalic), în pilă nu are loc nici o reacție chimică. Cînd se stabilește un astfel de contact, de pe placa de zinc se desprind ioni Zn^{2+} care trec în soluție și în același timp din soluția de $CuSO_4$ se descarcă ioni Cu^{2+} care se depun sub formă de cupru metalic pe placa de cupru; totodată prin firul metalic exterior trec electroni de la placa de zinc (polul negativ) la cea de cupru (polul pozitiv), iar prin diafragmă (respectiv sifon) trec anioni SO_4^{2-} din compartimentul electrodului pozitiv în cel al electrodului negativ. Reacțiile chimice la electrozi sînt:

$$Zn \longrightarrow Zn^{2+} + 2e^- \text{ și } Cu^{2+} + 2e^- \longrightarrow Cu$$

iar reacția chimică totală care produce curentul electric în această pilă este:

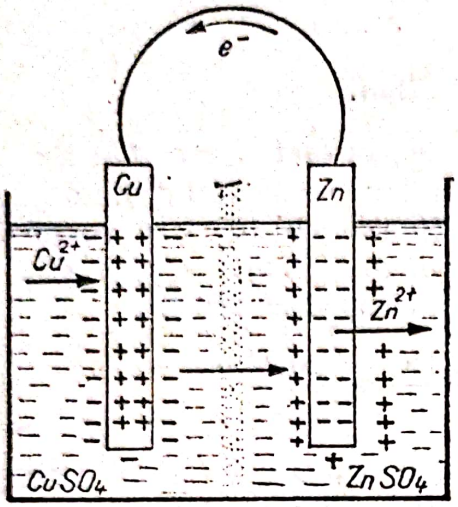
$$Zn + Cu^{2+} \longrightarrow Zn^{2+} + Cu$$

Pila Daniel-Iacobi se reprezintă convențional prin următoarea formulă:

$$(-)Zn|Zn^{2+}SO_4^{2-}||Cu^{2+}SO_4^{2-}|Cu(+)$$

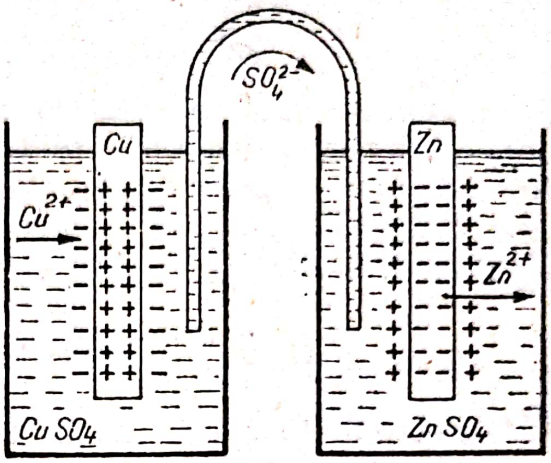
Scanned with OKEN Scanner

Polul negativ se scrie întotdeauna în stînga (şi fireşte cel pozitiv în dreapta). Liniile verticale simple reprezintă suprafeţele despărţitoare dintre plăcuţele metalice şi electrolitul fiecărui electrod, iar linia verticală dublă reprezintă suprafaţa dintre cei doi electroliţi despărţiţi prin diafragmă (sau sifon).



a

Fig. 1.31 a. Pila Daniel-Iacobi, cu diafragmă.



b

Fig. 1.31 b. Pila Daniel-Iacobi, cu sifon.

Forţa electromotoare a acestei pile electrice, în condiţii standard, conform potenţialelor normale de electrod date în tabelul 1.2, are valoarea:

$$E_p = +0{,}34 - (-0{,}76) = 1{,}1 \text{ V}.$$

Pentru alte concentraţii ale soluţiilor de electroliţi şi ţinînd seamă de ecuaţia (1-176), *f.e.m.* E_p a unei astfel de pile se determină la 25°C cu relaţia:

$$E_p = E_2^0 - E_1^0 + \frac{0{,}059}{n} \log \frac{C_{ox_2}}{C_{ox_1}} \qquad (1\text{-}178)$$

deci în cazul pilei Daniel-Iacobi:

$$E_p = 1{,}1 + \frac{0{,}059}{2} \log \frac{C_{Cu^{2+}}}{C_{Zn^{2+}}}$$

Exemple

1. Să se determine *f.e.m.* a pilei electrice formată dintr-un electrod de zinc cufundat în soluţie 0,12 m de $ZnSO_4$ şi un electrod de cupru cufundat în soluţie 2,2 m de $CuSO_4$, la 25°C.

Rezolvare

$$E_p = 1{,}1 + \frac{0{,}059}{2} \log \frac{2{,}2}{0{,}12} \approx 1{,}137 \text{ V}.$$

2. Se realizează o pilă electrică de forma:

$$\text{Pt} \left| \begin{matrix} SnCl_2 \\ (1{,}2 \text{ moli/l}) \\ SnCl_4 \\ 1{,}1 \cdot 10^{-2} \text{ moli/l}) \end{matrix} \right\| \text{KCl} \left\| \begin{matrix} Hg_2Cl_2 \\ 1{,}1 \cdot 10^{-2} \text{ moli/l}) \\ HgCl_2 \\ (1{,}2 \text{ moli/l}) \end{matrix} \right| \text{Pt}$$

Scanned with OKEN Scanner

Se cere: 1) Să se indice polaritatea fiecărui electrod și ecuația reacției globale care are loc atunci cînd pila funcționează. 2) *F.e.m.* a acestei pile. 3) Considerînd că reacția atunge echilibrul. să se calculeze constanta de echilibru corespunzătoare și să se explice semnificația valorii găsite

Rezolvare

1) Cele două cupluri care intervin sînt:

$$Sn^{2+} \longrightarrow Sn^{3+}+2e^- \qquad E_1=+0{,}15+\frac{0{,}059}{2}\log\frac{C_{Sn^{4+}}}{C_{Sn^{2+}}}$$

$$Hg^{2+} \longrightarrow 2Hg^{2+}+2e^- \qquad E_2=+0{,}91+\frac{0{,}059}{2}\log\frac{C^2_{Hg^{2+}}}{C_{Hg_2^{2+}}}$$

În primul compartiment, în locul unui oxidant, metalul captează electroni; plăcuța de platină cufundată în soluția sărurilor de staniu constituie *polul pozitiv*. În al doilea compartiment, în locul unui reducător, metalul furnizează electroni, iar plăcuța de platină cufundată în soluția sărurilor de mercur constituie *polul pozitiv*.

Ecuația reacției globale este:

$$Sn^{2+}+2Hg^{2+} \longrightarrow Sn^{4+}+Hg_2^{2+}$$

2) Forța electromotoare a pilei este:

$$E_p=0{,}91-0{,}15+\frac{0{,}059}{2}\log\frac{C^2_{Hg^{2+}}\cdot C_{Sn^{2+}}}{C_{Hg_2^{2+}}\cdot C_{Sn^{4+}}}=$$

$$=0{,}76+\frac{0{,}059}{2}\log\frac{1{,}2^2\cdot 1{,}2}{1{,}1\cdot 10^{-2}\cdot 1{,}1\cdot 10^{-2}}=0{,}868\ \text{V}.$$

3) Cînd se atinge echilibrul, potențialele de electrod sînt egale, iar pila este uzată:

$$E_2=E_1,\ \text{deci:}\ 0{,}91+\frac{0{,}059}{2}\log\frac{C^2_{Hg^{2+}}}{C_{Hg_2^{2+}}}=0{,}15+\frac{0{,}059}{2}\log\frac{C_{Sn^{4+}}}{C_{Sn^{2+}}}$$

$$\log K=\log\frac{C_{Sn^{4+}}\cdot C_{Hg_2^{2+}}}{C_{Sn^{2+}}\cdot C^2_{Hg^{2+}}}=\frac{0{,}91-0{,}15}{\frac{0{,}059}{2}}=25{,}76; \qquad K=10^{25{,}76}.$$

Valoarea mare a constantei de echilibru arată că reacția de la stînga la dreapta este practic totală.

1.11.2. ELECTROLIZA

1.11.2.1. Generalități. Prin electroliză se înțelege procesul de descompunere chimică a unui electrolit, aflat în soluție sau în topitură, sub acțiunea curentului electric.

Dispozitivul experimental în care se efectuează o electroliză se numește *celulă de electroliză* sau *electrolizor* (v. fig. 1-32).

O celulă de electroliză este formată dintr-un vas (cuvă) în care se găsește soluția unui electrolit (CA), în care sînt implîntați doi electrozi inerți (de

Scanned with OKEN Scanner

exemplu două lame metalice, inerte) legaţi la o sursă exterioară de curent ocntinuu; electrodul legat la polul negativ al sursei de curent se numeşte *catod*, iar cel legat la polul pozitiv, *anod*. Soluţiile (sau topiturile) electroliţilor conţin ioni pozitivi (C^+) şi ioni negativi (A^-) purtînd fiecare una sau mai multe

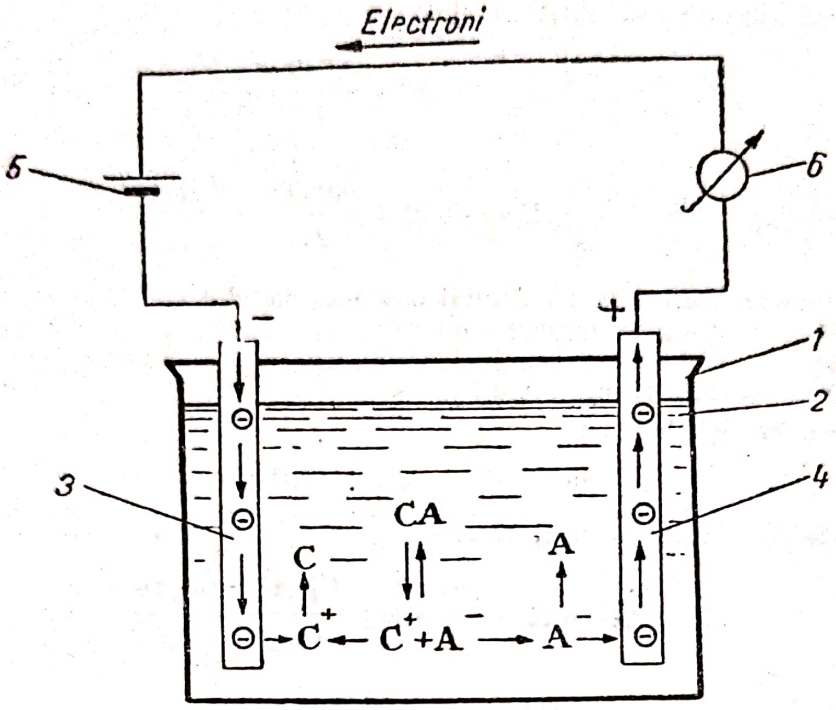


Fig. 1.32. Celulă de electroliză.
1 — cuvă; *2* — soluţie de electrolit (CA); *3* — catod; *4* — anod; *5* — sură de curent continuu; *6* — ampermetru.

sarcini electrice, formaţi prin disociaţie electrolitică ($CA \leftrightarrows C^+ + A^-$), care se deplasează liber în soluţie (respectiv, în topitură); suma sarcinilor pozitive fiind egală cu suma sarcinilor negative ale ionilor din soluţie (topitură), rezultă că întotdeauna soluţia (topitura) unui electrolit este neutră din punct de vedere electric. În cursul electrolizei, la trecerea curentului electric prin soluţia (topitura) electrolitului, ionii pozitivi (C^+) se îndreaptă spre catod, fiind numiţi din acest motiv *cationi*, iar cei negativi (A^-) spre anod, fiind numiţi *anioni*. Ajungînd la electrozi, ionii „se descarcă": cationii venind în contact cu catodul primesc de la acesta electroni ($C^+ + e^- \rightarrow C$), *se reduc*, transformîndu-se prin aceasta în atomi neutri sau în ioni cu sarcină pozitivă mai mică (de exemplu: $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$, respectiv $Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$); *anionii* venind în contact cu anodul cedează acestuia electroni ($A^- - e^- \rightarrow A$ se *oxidează*, transformîndu-se în atomi liberi sau în grupe de atomi (radicali) (de exemplu: $Cl^- - e^- \rightarrow Cl$, respectiv $CH_3COO^- - e^- \rightarrow [CH^3COO\cdot]$ În felul acesta se realizează transportul electricităţii prin soluţie, care are drept rezultat modificarea (scăderea) concentraţiei electrolitului. Privite împreună cele două procese concomitente de descărcare a ionilor la electrozi, se poate aprecia că *electroliza este o categorie importantă a fenomenelor redox.*

Descărcarea simultană a cationilor şi anionilor la cei doi electrozi constituie *reacţii electrochimice primare*; produşii primari de electroliză rezultaţi intră apoi în reacţii cu caracter chimic, fie între ei, fie cu solventul, cu electro-

litul din soluţie sau cu electrodul, acestea constituind aşa-numitele *reacţii secundare*. Cele mai importante dintre acestea sînt:

a) *Dimerizarea produşilor primari* (conducînd la molecule stabile). De exemplu:

$$H\cdot + H\cdot \longrightarrow H_2\uparrow; \qquad + Cl\cdot \; Cl\cdot \longrightarrow Cl_2\uparrow \text{ etc.}$$

În această categorie intră şi formarea reţelelor cristaline metalice prin depuneri la catod.

b) *Descompunerea produşilor primari*. De exemplu, la electroliza acetatului de sodiu la anod:

$$2CH_3COO^- - 2e^- \longrightarrow 2[CH_3COO\cdot] \longrightarrow C_2H_6 + 2CO_2\uparrow$$

c) *Atacul asupra electrozilor*. La electroliza apei cu anod de grafit, acesta este atacat de oxigenul atomic rezultat:

$$C + 2[O] \longrightarrow CO_2\uparrow$$

De asemenea, din această categorie fac parte reacţiile de „dizolvare" a anozilor de cupru, zinc, cadmiu, mercur, fier etc. la electroliza sulfaţilor lor.

d) *Acţiunea asupra solventului*. La electroliza soluţiei unui sulfat alcalin (K_2SO_4, Na_2SO_4), la cei doi electrozi se degajă H_2 şi O_2; în jurul catodului se formează o soluţie alcalină (KOH, NaOH) iar în jurul anodului o soluţie acidă (H_2SO_4).

e) *Acţiunea asupra electrolitului*. De exemplu, la electroliza acidului azotic, hidrogenul format la catod reduce electrolitul: $4H_2 + HNO_3 \rightarrow NH_3 + 3H_2O$. La electroliza unei soluţii de clorură stanoasă, la anod are loc reacţia: $Cl_2 + SnCl_2 \rightarrow SnCl_4$.

f) *Interacţiunea produşilor rezultaţi*. La electroliza soluţiei de NaCl fără diafragmă clorul format la anod interacţionează cu NaOH format la catod formîndu-se hipoclorit, clorat sau perclorat de sodiu: $Cl_2 + 2NaOH \rightarrow NaClO + NaCl + H_2O$ etc.

Reacţiile secundare prezintă importanţă în electrochimia aplicată, stînd la baza a numeroase industrii electrochimice. Atunci cînd reacţiile secundare afectează mersul dorit al electrolizei, se iau măsuri corespunzătoare pentru evitarea lor (de exemplu, izolarea anodului de catod printr-o diafragmă care împiedică trecerea clorului în spaţiul catodic unde există NaOH, atunci cînd la electroliza soluţiei apoase de NaCl se urmăreşte obţinerea H_2 şi NaOH, la catod şi respectiv Cl_2, la anod).

Aprecierea uşurinţei cu care se descarcă ionii la electrozi se face pe baza potenţialelor de oxidare standard ale acestora (v. tabelele 1.2 şi 1.3); astfel, dintre ionii metalici cel mai uşor se reduc la catod ionii Au^{3+} şi cel mai greu ionii Li^+, iar dintre ionii halogenilor cel mai uşor se oxidează la anod ionii I^- şi cel mai greu ionii F^-. Dacă o soluţie supusă electrolizei conţine mai multe specii de cationi şi respectiv de anioni, *la catod se descarcă întîi cationii cu potenţialul de oxidare mai ridicat* (de exemplu Cu^{2+} înainte de Zn^{2+}) *iar la anod se descarcă întîi anionii cu potenţialul de oxidare mai coborît* (de exemplu, I^- înaintea Cl^-).

S-a arătat mai înainte (p171.) că valoarea potenţialului de oxidare a unui electrod este influenţată de concentraţia ionilor din soluţie: creşterea concentraţiei uşurează, iar scăderea acesteia îngreuiază descărcarea ionilor la

Scanned with OKEN Scanner

electrozi. Acest fapt explică unele „anomalii" care se produc în procesele de electroliză; de exemplu, la electroliza soluțiilor apoase ale sărurilor metalelor active, situate în seria tensiunilor în stînga hidrogenului, ar trebui ca în toate cazurile ionii de hidrogen (H^+) să se descarce mai ușor decît ionii acestor metale. Totuși, datorită concentrației foarte mici a ionilor apei ($C_{H^+} = C_{HO^-} = 10^{-7}$ ioni-g/l, în apa pură) potențialul de descărcare al hidrogenului, la 25°C și pH=7, conform relației (1-175), este egal cu −0,41 V, ceea ce înseamnă că degajarea de hidrogen la catod se produce numai la electroliza soluțiilor sărurilor de metale cu potențialul de descărcare sub valoarea de −0,41 V (săruri de Li^+, K^+ ... Fe^{2+}, v. tabelul 1-2 metalele respective sînt singurele capabile să degaje hidrogen în contact cu apa pură).

Fiecare electrolit este caracterizat, în condițiile în care se efectuează electroliza sa (concentrație, temperatură etc.) prin așa-numita *tensiune de descompunere* E_{desc}; aceasta reprezintă *f.e.m.* minimă care trebuie aplicată din afară, la electrozi inerți cufundați în acel electrolit, pentru a avea loc descărcarea cationilor și anionilor (electroliza), astfel încît prin soluție să treacă continuu curent electric și se calculează din diferența algebrică a *potențialelor de descărcare* ale electrozilor. Prin *potențial de descărcare* (sau *de depunere*) se înțelege potențialul minim care trebuie aplicat unui electrod pentru a se produce o descărcare a ionilor sau o depunere de substanță la acel electrod. În unele cazuri, potențialele de descărcare ale electrozilor corespund potențialelor de oxidare ale acestora, în condițiile de concentrație și temperatură date, determinate cu formula lui Nernst (1-174). Prin urmare, în cazul electrolizei $ZnCl_2$ cu anod de zinc și catod de platină, în condiții standard și conform datelor din tabelele 1.2 și 1.3, tensiunea de descompunere este $E^\circ_{desc} = E^\circ_{Cl} - E^\circ_{Zn} = +1{,}36 - (-0{,}76) = +2{,}12$ V. (Menționăm că în cazul aplicării unei tensiuni mai mici decît 2,12 volți sau chiar nulă, celula electrolitică respectiva devine o pilă electrică, compusă dintr-un electrod de zinc și unul de clor, în care reacțiile chimice se produc invers).

În multe cazuri s-a constatat însă că tensiunea de descompunere a electroliților este mai mare decît cea calculată teoretic, funcție de natura conductorului electric din care este construit electrodul, de structura suprafeței acestuia (lucioasă, aspră), de densitatea de curent (A/cm² de electrod), de fenomenele de polarizare[1] de la electrozi etc. Diferența dintre tensiunea de descompunere a unei substanțe, determinată experimental și tensiunea de descompunere calculată teoretic, se numește *supratensiune*. De pildă, la electroliza diferiților acizi și baze valoarea teoretică a tensiunii de descompunere este de 1,2 V

[1] Prin *polarizare* se înțelege orice fenomen electrochimic capabil să modifice starea electrozilor, astfel că electrozii metalici împreună cu electrolitul și cu produșii de reacție din vecinătatea fiecărui electrod formează o pilă care generează o *f.e.m.* opusă celei care produce electroliza (forță „contraelectromotoare"), aceasta fiind diminuată sau chiar anihilată. Pentru ca electroliza să poată avea loc, trebuie deci să se aplice la electrozi o tensiune suplimentară, numită „tensiune de polarizare", față de cea necesară teoretic. În practica electrochimică se întîlnește și noțiunea de „*depolarizare*", care constă într-o acțiune (fizică sau chimică)menită să diminueze sau să anuleze tensiunea de polarizare. De exemplu, în cazul polarizării electrozilor (de platină) la electroliza apei acidulate, produsele acumulate pe electrozi sînt H_2 la catod și O_2 la anod; îndepărtarea bulelor acestor gaze aglomerate pe electrozi, care produc polarizarea, se poate realiza acționînd fie fizic, prin agitarea electrolitului, fie chimic, adăugînd o substanță capabilă să reacționeze cu ele (un oxidant la catod, respectiv un reducător la anod).

Scanned with OKEN Scanner

iar cea practică de 1,7 V; supratensiunea este egală deci cu 0,5 V. Tensiunea de descompunere a acidului sulfuric cu catod de plumb și anod de platină scade la 1,6 V, iar cu catod de platină și anod de plumb crește la 2,25 V.

Fenomenul supratensiunii are numeroase și importante aplicații industriale. Se prezintă în continuare cazul electrolizei soluției apoase de NaCl:

a) La electroliza soluției apoase de NaCl, de concentrație obișnuită 351 g/l, cu diafragmă, la anod se degajă clor și nu oxigen, așa cum rezultă din tabelul 1.3. Tensiunea de descompunere a acestei soluții pentru formarea de hidrogen la catod și clor la anod este de 1,97 V, în timp ce tensiunea de descompunere a aceleiași soluții, pentru formare de hidrogen la catod și oxigen la anod, este de 2,1 V; valorile apropiate ale celor două tensiuni de descompunere justifică de ce clorul industrial, produs în celule cu diafragmă, conține întotdeauna și puțin oxigen.

b) În procedeul de obținere a clorului și hidroxidului de sodiu prin electroliza soluției apoase de NaCl cu catod de mercur, din cauza supratensiunii mari a hidrogenului pe mercur, la catodul de mercur degajarea de H_2 este aproape complet oprită, ajungîndu-se la depunere de Na care se combină cu mercurul formînd un aliaj (amalgam, Na—Hg); sodiul este astfel sustras acțiunii apei cît timp trece curentul electric. Amalgamul de sodiu (lichid, cu maximum 0,1—0,2% Na) se scurge în alt vas, în care reacționează cu apa rezultînd NaOH pur, H_2 și Hg care este întors continuu în celula de electroliză.

Pentru cunoașterea modului de desfășurare a diferitelor procese de electroliză, se prezintă în continuare, în mod schematizat, cele mai importante dintre acestea:

a) *Electroliza unei soluții apoase diluate de acid sulfuric*
(Electrozi de platină)

$$\text{catod } 2H^+ + 2e^- \longrightarrow 2[H] \longrightarrow H_2\uparrow$$

$$\text{anod } \left.\begin{matrix} SO_4^{2-} \\ 2H^+ \end{matrix}\right| \; 2H_2O \rightleftarrows \; +2HO^- \xrightarrow{-2e^-} 2[HO] \longrightarrow H_2O + 1/2O_2\uparrow$$

La electrozi se descarcă ionii apei, masa H_2SO_4 (disociat în $2H^+$ și SO_4^{2-}) rămînînd practic neschimbată.

b) *Electroliza unei soluții apoase de hidroxid de sodiu*
(Electrozi de fier)

$$\text{catod } \left.\begin{matrix} K^+ \\ HO^- \end{matrix}\right| \; H_2O \rightleftarrows \; +H^+ \xrightarrow{+e^-} [H] \rightarrow 1/2H_2\uparrow$$

$$\text{anod } \quad HO^- - e^- \longrightarrow [HO] \longrightarrow 1/2H_2O + 1/4O_2\uparrow$$

c) *Electroliza hidroxidului de sodiu topit*
(Catod de cupru și anod de nichel)

$$\text{catod } Na^+ + e^- \longrightarrow Na$$

$$\text{anod } HO^- - e^- \longrightarrow [HO] \longrightarrow 1/2H_2O + 1/4O_2\uparrow$$

Scanned with OKEN Scanner

O parte din apa formată se evaporă, iar restul suferă electroliză, aşa că la catod, pe lîngă sodiu, rezultă şi puţin hidrogen.

d) *Electroliza unei soluţii concentrate de acid clorhidric*
(Electrozi de platină)

$$\text{catod } H^+ + e^- \longrightarrow [H] \longrightarrow 1/2H_2\uparrow$$

$$\text{anod } Cl^- - e^- \longrightarrow [Cl] \longrightarrow 1/2Cl_2\uparrow$$

e) *Electroliza unei soluţii apoase de clorură de sodiu*
(Celulă cu diafragmă; catod de fier şi anod de grafit)

$$\text{catod} \quad \left[\begin{matrix}Na^+\\ HO^-\end{matrix}\right]$$
$$H_2O \rightleftarrows \quad \downarrow \quad + H^+ \xrightarrow{+e^-} [H] \rightarrow 1/2H_2\uparrow$$
$$\text{anod} \quad Cl^- - e^- \longrightarrow [Cl] \longrightarrow 1/2Cl_2\uparrow$$

f) *Electroliza clorurii de sodiu topită*
(Electrozi de grafit)

$$\text{catod } Na^+ + e^- \rightarrow Na$$

$$\text{anod } Cl^- - e^- \rightarrow [Cl] \rightarrow 1/2Cl_2$$

g) *Electroliza unei soluţii apoase de clorură de nichel*
(Electrozi de platină)

$$\text{catod } Ni^{2+} + 2e^- \rightarrow Ni \text{ (se depune pe catod)}$$

$$\text{anod } 2Cl^- - 2e^- \rightarrow 2[Cl] \rightarrow Cl_2\uparrow$$

h) *Electroliza unei soluţii apoase de sulfat de cupru*
(Electrozi de platină)

$$\text{catod } Cu^{2+} + 2e^- \longrightarrow Cu \text{ (se depune pe catod)}$$
$$\text{anod} \quad \left[\begin{matrix}SO_4^{2-}\\ 2H^+\end{matrix}\right]$$
$$2H_2O \rightleftarrows \quad + 2HO^- \xrightarrow{-2e^-} 2[HO] \rightarrow H_2O + 1/2O_2\uparrow$$

i) *Electroliza unei soluţii apoase de sulfat de cupru*, în care catod este un fir de cupru pur şi anodul din cupru brut.

$$\text{catod } Cu^{2+} + 2e^- \longrightarrow Cu \text{ (se depune pe catod; îngroaşă firul)}$$

$$\text{anod} \quad \left[\begin{matrix}SO_4^{2-}\\ Cu \xrightarrow{-2e^-} Cu^{2+}\end{matrix}\right] \text{ (anodul „se dizolvă“)}$$

Concentraţia electrolitului ($CuSO_4$) în baie rămîne constantă. Metoda serveşte la purificarea („rafinarea electrochimică“) unor metale ca: Ag, Cu, Sn, Ni, Cd, Zn etc.

Scanned with OKEN Scanner

j) *Electroliza unei soluţii apoase de azotat de potasiu*
(Catod de fier şi anod de platină)

catod

$$H_2O \rightleftarrows \boxed{HO^-}\boxed{K^+ + H^+} \xrightarrow{+e^-} [H] \longrightarrow 1/2H_2\uparrow$$

anod

$$H_2O \rightleftarrows \boxed{H^+}\boxed{NO_3^- + HO^-} \xrightarrow{-e^-} [HO] \longrightarrow 1/2H_2O + 1/4O_2\uparrow$$

Soluţia din jurul catodului este alcalină (KOH), iar cea din jurul anodului este acidă (HNO_3).

k) *Electroliza unei soluţii apoase de acetat de sodiu*
(Electrozi de platină)

catod

$$H_2O \rightleftarrows \boxed{Na^+ \; HO^-} + H^+ \longrightarrow [H] \longrightarrow 1/2H_2\uparrow$$

anod

$$CH_3COO^- - e^- \longrightarrow [CH_3COO] \longrightarrow 1/2C_2H_6\uparrow + CO_2\uparrow$$

1.11.2.2. **Legile cantitative ale electrolizei (Legile lui Faraday).** Pe baza observaţiilor privind reacţiile la electrozi, M. Faraday a formulat următoarele legi cantitative ale electrolizei:

Legea I: *Cantitatea de substanţă m separată la un electrod, în cursul electrolizei, este proporţională cu cantitatea de electricitate q trecută prin electrolit:*

$$m = kq \qquad (1\text{-}179)$$

sau, avînd în vedere că q=intensitatea curentului (I)$\times$timpul (τ), se mai poate scrie:

$$m = kI\tau \qquad (1\text{-}180)$$

Unităţile de măsură ale mărimilor care intervin în aceste relaţii sînt: m[g], q[coulomb], I[A], τ[s].

Coeficientul de proporţionalitate $k = \frac{m}{p}\left[\frac{\text{grame}}{\text{coulumb}}\right]$ sau $k = \frac{m}{I\tau}\left[\frac{\text{g}}{\text{A}\cdot\text{s}}\right]$ se numeşte „echivalent electrochimic şi reprezintă cantitatea de substanţă pusă în libertate la un electrod de o cantitate de electricitate de un coulomb sau, ceea ce este acelaşi lucru, de un curent cu intensitatea de un amper în timp de o secundă. În tabelul 1.5 sînt daţi echivalenţii electrochimici ai cîtorva substanţe simple.

Echivalenţii electrochimici ai cîtorva substanţe simple *Tabelul 1-5*

Substanţa	Valenţa	k, mg	Substanţa	Valenţa	k, mg
Hidrogen	1	0,010446	Cobalt	2	0,3054
Oxigen	2	0,08209	Cupru	2	0,32935
Argint	1	1,1180	Fier	2	0,2893
Brom	1	0,8281	Iod	1	1,3152
Cadmiu	2	0,5824	Mercur	2	1,0394
Clor	1	0,36743	Nichel	2	0,3041

Scanned with OKEN Scanner

Legea a II-a: *Cantităţile de substanţe separate la electrozi de aceeaşi cantitate de electricitate sînt proporţionale cu echivalenţii-gram ai substanţelor respective.*

Rezultă de aici că şi echivalenţii electrochimici sînt proporţionali cu echivalenţii-gram:

$$\frac{k}{\text{echiv.-g}} = \text{constant} \qquad (1\text{-}181)$$

Experimental s-a stabilit că pentru separarea la electrozi a unui echivalent-gram din orice substanţă sînt necesari 96 500 *coulombi*. La această valoare (rotunjită; exact ea este de 96 487,3±5 coulombi/echiv.-g) se ajunge împărţind echivalenţii-gram ai substanţelor la echivalenţii lor electrochimici; exemple pentru cîteva din cazurile prezentate în tabelul 1.5:

H 1,008g : 0,000010446 g/C = 96 496,266 C
Cd 56,2 g : 0,0005824 g/C = 96 497,252 C (C = coulomb)
Cl 35,453 g : 0,00036743 g/C = 96 497,005 C

Cantitatea de electricitate de 96 500 C, necesară deci pentru a neutraliza sarcinile electrice ale unui echivalent gram din orice ion, se numeşte *constanta lui Faraday* şi se notează cu F.

Ţinînd seamă de faptul că 1 C = 1A·s şi că $1s = \frac{1}{3\,600}$ h, se poate scrie:

$$1F = 96\,500\ \text{C} = 96\,500\text{A}\cdot\text{s} = 26{,}8\text{A}\cdot\text{h}.$$

Introducînd constanta lui Faraday în relaţia (1-181), rezultă expresia echivalentului electrochimic în funcţie de echivalentul-gram:

$$k = \frac{\text{echiv.-g}}{F}, \qquad (1\text{-}182)$$

care împreună cu relaţia (1-180) conduce la ecuaţia:

$$m = \frac{\text{echiv.-g}}{F} \cdot I \cdot \tau. \qquad (1\text{-}183)$$

care înglobează ambele legi ale eletrolizei date de Faraday.

Practic, au loc abateri aparente de la legile lui Faraday, care se datoresc reacţiilor secundare petrecute în timpul electrolizei. Astfel, la electroliza apei se constată că oxigenul şi hidrogenul format, în loc să fie raportul volumetric $O_2 : H_2 = 1 : 2$, sînt în raport 1 : 3 sau chiar 1 : 5, datorită fie dizolvării lor în apă, fie formării de ozon sau acid persulfuric.

Din cauza reacţiilor secundare, a pierderilor de curent prin diverse scurt-circuite sau rezistenţe etc., rezultatul real al electrolizei este în majoritatea cazurilor mai mic decît cel teoretic. Pentru a desemna fracţiunea utilă din curentul electric consumată efectiv în procesul principal de electroliză, se foloseşte noţiunea de *randament de curent* η_c; acesta se poate exprima în funcţie de cantitatea de curent consumată, sau în funcţie de cantitatea de produs obţinută:

$$\eta_c = \frac{q_t}{q_p}, \qquad (1\text{-}184)$$

Scanned with OKEN Scanner

unde q_t este cantitatea de curent teoretic necesară (conform legii lui Faraday), iar q_p — cantitatea de curent practic consumată; $q_p > q_t$

$$\eta_c = \frac{m_p}{m_t}, \qquad (1\text{-}185)$$

unde m_p este cantitatea de produs obținută practic, iar m_t — cantitatea teoretică de produs care ar trebui obținută, conform legii lui Faraday; $m_p < m_t$.

În calculele practice se folosește exprimarea procentuală a randamentului de curent ($\eta_c \cdot 100$).

Cele mai importante calcule legate de procesul electrolizei se referă la determinarea mărimilor care intervin în relația (1-183), cum sînt: determinarea cantității de substanță separată prin consumarea unei cantități de electricitate cunoscută, aflarea intensității curentului utilizat pe baza cantității de substanță separată și a timpului în care a avut loc această separare la electrod, stabilirea timpului necesar separării unei cantități bine stabilite de substanță la o anumită intensitate de curent, determinarea echivalentului-gram al substanței separate la electrod și prin aceasta identificarea electrolitului etc.

Exemple

1. Cîte grame de cupru se pot separa la catod la trecerea unei cantități de curent electric de 1,608 Ah printr-o soluție de clorură cuprică?

Rezolvare

Metoda I $M_{Cu} = 64$; echiv-g Cu $= \frac{64}{2} = 32$ g

Conform relației (1—183): $m = \frac{\text{echiv}-g}{F} \cdot q = \frac{32}{26{,}8} \cdot 1{,}608 = 1{,}92$ g Cu

Metoda II 26,8 Ah ... 1 echiv-g Cu

1,608 Ah ... x $\qquad x = 0{,}06$ echiv.-g Cu; $m = 0{,}06 \cdot 32 = 1{,}92$ g

2. La trecerea curentului electric printr-o soluție de sulfat de nichel se depune la catod, în 5 min, o cantitate de 0,137 g nichel. Care este intensitatea curentului electric folosit?

Rezolvare

$M_{Ni} = 58{,}7$; echiv-g Ni $= \frac{58{,}7}{2} = 29{,}35$ g.

Conform relației (1—183): $I = \frac{m \cdot F}{\text{echiv-}g} = \frac{0{,}137 \cdot 96\,500}{29{,}35 \cdot 5 \cdot 60} \approx 1{,}5$ A.

3. Să se determine timpul de trecere printr-o soluție de sulfat de cadmiu a unui curent electric de 0,402 A, dacă s-au depus la catod 1,68 g cadmiu.

Rezolvare

$M_{Cd} = 112$; echiv-g Cd $= \frac{112}{2} = 56$ g.

Conform relației (1—183): $\tau = \frac{m \cdot F}{\text{echiv.-}g \cdot I} = \frac{1{,}68 \cdot 2{,}68}{56 \cdot 0{,}402} = 2$ h.

Scanned with OKEN Scanner

4. La electroliza unei topituri de clorură metalică, după consumarea 2,01 Ah la catod s-au separat 1,5 g de metal. Să se identifice metalul.

Rezolvare

Conform relației (1—183): Echiv.-g metal $= \frac{mF}{q} = \frac{1,5 \cdot 26,8}{2,01} = 20.$

Valența fiind un număr întreg, rezultă că soluția reală corespunde metalului bivalent ($M_{Me}=2 \cdot 20=40$; Ca), deci clorura supusă electrolizei este $CaCl_2$.

5. Să se determine randamentul de curent, dacă la electroliza unei soluții de sulfat de zinc se depun la catod 9,75 g zinc, consumîndu-se 10 Ah.

Rezolvare

$M_{Zn}=65$; echiv-g $Zn = \frac{65}{2} = 32,5$ g.

Cantitatea teoretică de curent electric consumat:

$$q_t = \frac{mF}{\text{echiv-g}} = \frac{9,75 \cdot 26,8}{32,5} = 8,04 \text{ Ah.}$$

$$\eta_c = \frac{q_t}{q_p} = \frac{8,04}{10} = 0,804 \qquad \eta_c \cdot 100 = 80,4\,\%.$$

6. Să se calculeze sarcina electronului pe baza constantei lui Faraday (F) și a numărului lui Avogadro (N).

Rezolvare

Sarcina electrică a unui ion-gram monovalent este egală cu Ne^-, unde e^- este sarcina electronului (sarcina electrică elementară) iar N este numărul lui Avogadro ($N=6,023 \cdot 10^{23}$ ioni monovalenți cuprinși într-un ion-gram monovalent); pe de altă parte, s-a arătat mai sus că sarcina unui ion-gram monovalent este neutralizată de o cantitate de electricitate egală cu 96 500 coulombi. Se poate deci scrie:

$$Ne^- = F, \text{ de unde } e^- = \frac{F}{N} = \frac{96\,500}{6,023 \cdot 10^{23}} = 1,602 \cdot 10^{-12} \text{ C.}$$

7. Să se determine echivalentul electrochimic al plumbului, cunoscîndu-se masa atomică a acestuia, $M=207$.

Rezolvare

$$\text{echiv,-g PB} = \frac{207}{2} = 103,5 \text{ g}; \quad k = \frac{\text{echiv.-g}}{F} = \frac{103,5}{96\,500} = 1,0725 \cdot 10^{-3} \text{ g/C.}$$

8. O piesă de cupru circulară, de grosime neglijabilă, avînd diametrul de 11 cm, se acoperă electrolitic cu nichel pe o singură față, dintr-o baie care conține NiSO. Se dau: densitatea catodică de curent $D_c=1,5$ A/dm^2, timpul de lucru $\tau=90$ min, randamentul de curent $\eta_c=0,9$ și densitatea nichelului $\rho_{Ni}=8,9$ g/cm^3. Să se determine grosimea stratului de nichel depus.

Rezolvare

$M_{Ni}=58,7$; echiv.-g $Ni = \frac{58,7}{2}$ 29,35 g $S_{piesă} = \frac{\pi D^2}{4} = \frac{\pi \cdot 1,1^2}{4} = 0,95$ dm^2.

Masa teoretică de nichel depus pe o față a piesei, în condițiile date este:

$$m_t = kI\tau = \frac{29,35}{26,8} \cdot 1,5 \cdot 0,95 \cdot 1,5 = 2,34 \text{ g Ni.}$$

Scanned with OKEN Scanner

Practic se depun: $m_p = m_t \cdot \eta_c = 2{,}34 \cdot 0{,}9 = 2{,}106$ g Ni.
Pe de altă parte: $m_p = V \cdot d = S_{piesă} \cdot$ grosimea $\cdot \rho$, de unde:

grosimea stratului de Ni $= \dfrac{m_p}{S_{piesă} \cdot \rho} = \dfrac{2{,}106}{95 \cdot 8{,}9} = 0{,}00249$ cm.

Probleme propuse

Să se analizeze următoarele procese de oxido-reducere și să se stabilească coeficienții ecuațiilor respective:

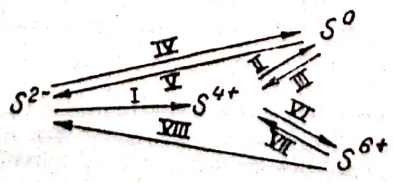
1. $F_2 + SiO_2 \longrightarrow ?$
2. $Cl_2 + Fe \longrightarrow ?$
3. $Cl_2 + NaBr \longrightarrow ?$
4. $Cl_2 + NaOH \longrightarrow ?$
5. $Cl_2 + FeCl_2 \longrightarrow ?$
6. $Cl_2 + Na_2S_2O_3 + H_2O \longrightarrow ?$
7. $Br_2 + P_4 \longrightarrow ?$
8. $I_2 + H_2S \longrightarrow ?$
9. $HCl + MnO_2 \longrightarrow ?$
10. $HCl + KMnO_4 \longrightarrow ?$
11. $Fe + HCl \longrightarrow ?$
12. $HI + H_2SO_4 \longrightarrow ?$
13. $HI + HNO_2 \longrightarrow ?$
14. $S + HNO_3$ (conc.) $\longrightarrow ?$
15. $H_2S + SO_2 \longrightarrow ?$
16. $H_2S + O_2 \longrightarrow ?$
17. $H_2S + HIO_3 \longrightarrow ?$
18. $Na_2S_2 + O_2 \longrightarrow ?$
19. $Na_2S + Na_2SO_3 + HCl \longrightarrow ?$
20. $FeS_2 + O_2 \longrightarrow ?$
21. $SO_2 + Cl_2 + H_2O \longrightarrow ?$
22. $C + H_2SO_4 \longrightarrow ?$
23. $Cu + H_2SO_4$ (conc.) $\longrightarrow ?$
24. $Cd + HNO_3$ (diluat) $\longrightarrow ?$
25. $Cu + HNO_3$ (conc.) $\longrightarrow ?$
26. $FeSO_4 + KMnO_4 + H_2SO_4 \longrightarrow ?$
27. $P_4 + HNO_3 + H_2O \longrightarrow ?$
28. $Al + NaOH + H_2O \longrightarrow ?$
29. $Zn + NaOH + H_2O \longrightarrow ?$
30. $MnCl_2 + KClO + KOH \longrightarrow ?$

31. Să se indice pe baza seriei de activitate a metalelor, care din următoarele reacții sînt posibile. Să se scrie corect reacțiile date greșit.

a) $Ag + Ni(NO_3)_2 \longrightarrow Ag(NO_3)_2 + Ni$
b) $2Al + 6H_2SO_4 \longrightarrow Al_2(SO_4)_3 + 3SO_2 + 6H_2O$
c) $Au + 3HCl \longrightarrow AuCl_3 + 3/2H_2\uparrow$
d) $Hg + 2HNO_3 \longrightarrow Hg(NO_3)_2 + H_2\uparrow$
e) $Cu + HgBr_2 \longrightarrow CuBr_2 + Hg$
f) $Cd + H_2SO_4 \longrightarrow CdSO_4 + H_2\uparrow$
g) $Co + 2AgNO_3 \longrightarrow Co(NO_3)_2 + 2Ag$
h) $Mn + (CH_3COO)_2Zn \longrightarrow (CH_3COO)_2Mn + Zn$

32. Într-o soluție care conține 2 g sulfat de cupru se introduce o plăcuță de cadmiu. După depunerea întregii cantități de cupru pe plăcuțe, masa acesteia scade cu 1,5%. Să se determine masa plăcuței, înainte de introducere în soluția de sulfat de cupru.

33. Să se dea exemple de reacții prin care se pot realiza direct transformările din schema următoare:



34. Să se stabilească coeficienții în reacțiile de mai jos prin metoda analizei redox și să se indice acțiunea H_2O_2 în fiecare din acestea:

a) $KI+H_2O_2+H_2SO_4 \longrightarrow I_2+K_2SO_4+2H_2O$

b) $KMnO_4+KCl+H_2O_2 \longrightarrow KCl+MnCl_2+H_2O+O_2$

c) $I_2+H_2O_2 \longrightarrow HIO_3+H_2O$

d) $HNO_2+H_2O_2 \longrightarrow HNO_3+H_2O$

e) $KClO+H_2O_2 \longrightarrow KCl+H_2O+O_2$

35. Se introduce o plăcuță de cupru într-o soluție de sulfat de magneziu și una asemănătoare într-o soluție de azotat de argint. Să se explice pe baza datelor din tabelul 1.2 ce se observă.

36. Să se calculeze potențialul de oxidare al sistemului Mn/Mn^{2+}, la 10°C, pentru o concentrație 0,15 m a ionilor de mangan în soluție. (Pentru potențialul de oxidare standard al sistemului Mn/Mn^{2+}, v. tabelul 1.2).

37. Să se compare potențialele de oxidare ale sistemului Fe^{2+}/Fe^{3+}, aflat în următoarele două cazuri: a) $t°=30°C$, $C_{Fe^{2+}}=0{,}15$ moli/l, $C_{Fe^{3+}}=0{,}45$ moli/l și b) $t°=15°C$, $C_{Fe^{2+}}=0{,}3$ moli/l, $C_{Fe^{3+}}=0{,}1$ moli/l (Potențialul de oxidare standard al sistemului Fe^{2+}/Fe^{3+} se ia din tabelul 1.4).

38. Să se calculeze valoarea potențialului normal de oxidare al sistemului $Mn^{2+}/MnO_4^- + 8H^+$ la $pH=3$. Care va fi concentrația ionilor de hidrogen la care potențialul normal $E=+1{,}048$?

39. Să se calculeze potențialul fiecăruia din următorii electrozi, la 25°C, raportat la cel al electrodului normal de hidrogen:

a) Lamă de argint cufundată într-o soluție 10^{-2} molară de $AgNO_3$;

b) Lamă de fier cufundată într-o soluție $4\cdot10^{-3}$ molară de $FeSO_4$;

c) Lamă de platină cufundată într-o soluție care conține 0,12 moli/l $FeSO_4$ și $2{,}1\cdot10^{-3}$ mol $Fe_2(SO_4)_3$.

40. Se realizează o pilă electrică dintr-un electrod de plumb și unul de zinc; plăcuța de plumb este cufundată într-o soluție 1 molară de $Pb(NO_3)_2$, iar cea de zinc într-o soluție 1 molară de $Zn(NO_3)_2$, la 25°C. Se cere: 1) Să se scrie formula convențională a pilei realizată. 2) Să se calculeze *f.e.m.* standard (E_p°) a acestei pile, folosind datele din tabelul 1.2.

41. Se realizează următoarea pilă electrică:

$$(-)Zn \mid Zn^{2+}\cdot 2NO_3^- \parallel Ag^+NO_3^- \mid Ag^+(+)$$

Se cere: 1) Să se scrie reacția globală care are loc în momentul cînd pila funcționează. 2) Să se calculeze *f.e.m.* a acestei pile, dacă cele două soluții sînt fiecare de concentrație 0,18 mol/l. 3) Să se calculeze concentrațiile finale cînd pila este uzată.

42. La o soluție de dicromat de potasiu și acid sulfuric se adaugă o soluție de sulfat feros. Să se scrie reacția care are loc. Considerîndu-se că se atinge un echilibru, să se calculeze constanta de echilibru pe baza potențialelor de electrod ale celor două cupluri și să se interpreteze valoarea acesteia.

43. Să se calculeze potențialul de oxidare al sistemului $2SO_4^{2-}/S_2O_8^{2-}$, la 20°C, în soluția în care $C_{SO_4^{2-}}=0{,}01$ mol/l și $C_{S_2O_8^{2-}}=1$ mol/l, cunoscîndu-se potențialul standard al reacției redox, $E°=+2{,}05$ V.

44. Se supune electrolizei o soluție apoasă care conține un număr egal de moli din următoarele săruri: $Fe(NO_3)_2$, $AgNO_3$ și $Cu(NO_3)_2$. Să se precizeze ordinea de separare a metalelor la catod, presupunînd că există posibilitatea folosirii unui curent electric de tensiune corespun-

Scanned with OKEN Scanner

zătoare descărcării oricăruia dintre metalele care intră în compoziția celor trei săruri date. Ce substanță se descarcă la anod?

45. Să se prezinte schema electrolizei soluției apoase de $MgSO_4$ și respectiv de $Pb(NO_3)_2$.

46. Să se prezinte procesele chimice care au loc la electroliza unei soluții apoase de $NaNO_3$, dacă electrozii sînt confecționați din zinc.

47. Prin două celule de electroliză legate în serie, una cu soluție de $FeCl_2$ și cealaltă cu soluție de $FeCl_3$, se trece un curent de 4 A timp de 7,5 min. Să se determine cantitățile de fier și clor separate la electrozi, în fiecare din celule, considerîndu-se că nu au loc pierderi de curent.

48. Se dizolvă 38,2 g sulfat de cadmiu în apă, iar soluția rezultată este supusă procesului de electroliză. Să se determine puritatea sulfatului de cadmiu, dacă pentru depunerea întregii cantități de cadmiu la catod este necesar să se treacă prin soluție un curent de 2,144 A timp de 240 min, fără a avea loc pierderi de curent.

49. La trecerea printr-o soluție de $AgNO_3$ a unui curent de 0,603 A timp de 80 min se separă la catod 3,078 g de argint. Să se determine randamentul de curent.

50. Cu amestecul gazos degajat la electroliza unei soluții apoase diluate de acid sulfuric, timp de 201 min, se poate sintetiza o cantitate de 1,8 g apă. Să se determine intensitatea curentului folosit.

51. Se efectuează electroliza unei soluții apoase de $CuSO_4$, cu electrozi din cupru, trecîndu-se un curent de 2,5 A timp de 36 min. Să se stabilească diferența de masă care s-a creat între cei doi electrozi, considerîndu-se că nu au avut loc pierderi de curent.

52. La trecerea unui curent electric de 0,804 A timp de 2 h prin 160 ml soluție de azotat de argint și azotat de cupru, s-au depus la catod 3,44 g amestec format din cele două metale. Să se determine concentrația molară a soluției inițiale a celor două săruri, cunoscînd că electroliza a avut loc cu epuizarea totală a ambilor azotați.

53. Prin electroliza unei soluții apoase de halogenură metalică, cu diafragmă, după consumarea a 9 650 coulombi se formează în spațiul catodic 10,845 g hidroxid alcalin iar la anod se degajă 7,2 g halogen, cu un randament de curent $\eta_c=0,9$. Să se identifice halogenura metalică supusă electrolizei.

54. Prin dizolvarea în apă a unei cantități de sulfat de crom cristalizat $Cr_2(SO_4)\cdot 18H_2O$ se obțin 80 g soluție, care necesită pentru depunerea întregii cantități de crom la catod un curent de 2,5 A timp de 24 min. Cunoscînd că randamentul de utilizare a curentului electric este $\eta_c=0,804$, să se determine concentrația procentuală de masă a soluției inițiale supusă electrolizei și cantitatea de apă în care a fost dizolvat cristalohidratul.

55. Să se determine cît timp trebuie să treacă un curent cu intensitatea de 2 A printr-o soluție care conține 13,923 g $NiSO_4$, pentru a avea loc depunerea întregii cantități de nichel la catod, dacă gradul de utilizare al curentului este de 90%.

56. O sferă metalică cu suprafața de 52,81 cm^2 este supusă operației de argintare electrolitică, dintr-o baie conținînd AgCN și KCN în soluție apoasă, folosindu-se un curent cu densitatea catodică $D_c=0,5$ A/dm^2.

Cunoscînd că $\eta_c=0,9$, să se determine timpul de trecere a curentului prin soluția de electrolit, pentru ca sfera să-și mărească diametrul cu 0,2 mm prin argintare (Se dă densitatea argintului $\rho_{Ag}=10,5$ g/cm^3).

57. Într-o cuvă cu electrozi din cupru se efectuează electroliza unei soluții apoase de sulfat de cupru. Cunoscînd că la începutul operației masa anodului este de cinci ori mai mare decît cea a catodului, iar final masa catodului este de 4,5 ori mai mare decît cea a anodului

Scanned with OKEN Scanner

și că masa inițială a catodului este egală cu masa finală a anodului, se cere: 1) Să se scrie reacțiile redox de la electrozi și să se stabilească puritatea cuprului din anodul „solubil". 2) Timpul după care masa catodului devine egală cu cea a anodului, dacă se folosește cu un $\eta_c=0{,}92$ un curent electric cu intensitatea de 2,5 A, masa inițială a ambilor electrozi fiind egală cu 81 g. 3) Masa impurităților depuse („noroi anodic") după 90 min de electroliză, în aceleași condiții ca la punctul 2).

58. Pentru electroliza a 111,75 g clorură alcalină topită s-au consumat 67 Ah, randamentul de curent fiind $\eta_c=0{,}6$. Se cere: 1) Să se identifice clorura. 2) Să se determine cantitatea de rubidiu care s-ar descompune în aceleași condiții prin electroliza topiturii de RbCl.

59. Să se calculeze cantitatea teoretică de electricitate necesară reducerii unei cantități de 98,4 g nitrobenzen la anilină.

60. Să se determine randamentul de curent la zincarea unei plăci de oțel, avînd dimensiunile $100\times250\times1$ mm, cunoscînd densitatea catodică de curent $D_c=1$ A/dm^2 și că în 30 min se depun 2,87 g de zinc.

61. Să se determine sarcina orară a unei instalații pentru obținerea electrochimică a acidului persulfuric ($H_2S_2O_8$), necesar producerii a 2 000 tone/an apă oxigenată 85% H_2O_2, cunoscînd că randamentul de hidroliză al acidului persulfuric pentru formarea H_2O_2 este de 80%, randamentul de curent $\eta_c=0{,}85$ și că instalația funcționează continuu, utilizînd 5% din timp pentru reparații curente.

1.12. PROBLEME DIVERSE

1. Prin arderea completă a 26,88 ml (c.n.) hidrocarbură gazoasă se obțin 154,5 mg CO_2 și 43,2 mg H_2O. Să se stabilească formula moleculară a hidrocarburii și izomerii posibili.

2. Cîți moli de halogenură de argint AgX se precipită prin tratarea a 750 ml soluție de HX cu exces de $AgNO_3$, cunoscînd că 20 ml din soluția de HX se neutralizează cu 60 ml soluție alcalină de concentrație 0,5 n? Să se identifice X, dacă soluția acidă are concentrația 5,35% HX și $\rho=1{,}025$ g/ml.

3. Folosindu-se 162 g dintr-un metal în reacție cu exces de acid, se obține cantitatea de hidrogen necesară preparării a 114,24 l (c.n.) NH_3, cu un randament de 85%. Să se determine echivalentul-gram al metalului și să se identifice acesta, cunoscînd că este trivalent.

4. Prin oxidarea unui sfert de mol de alcool monohidroxilic saturat liniar A se obține un produs B care cîntărește 15 g. Să se identifice compușii A și B și să se determine cantitatea de alcool A supusă oxidării.

5. O hidrocarbură A se transformă complet prin dehidrogenare într-o altă hidrocarbură B, volumul rezultat fiind de trei ori mai mare față de cel introdus în reacție. Cunoscînd că toate volumele sînt măsurate în aceleași condiții de temperatură și presiune, că un mol de hidrocarbură B consumă pentru arderea sa completă 176 g de oxigen și că densitatea hidrocarburii A este $\rho°=2{,}59$ g/l, să se identifice cele două hidrocarburi A și B.

6. Cîți moli de $MeSO_4$ se precipită prin tratarea unui litru de soluție de acid sulfuric cu exces de hidroxid alcalino-pămîntos, cunoscînd că 50 ml din soluția acidă consumă pentru neutralizare 50 ml soluție KOH de concentrație 4,66 m? Să se identifice metalul Me, cunoscînd că masa precipitatului $MeSO_4$ format este egală cu 542,89 g.

7. Se tratează 230 g soluție de acid $C_nH_{2n+1}COOH$ de concentrație 60% cu cantitatea stoechiometrică de CaO, iar după evaporarea completă a apei se obțin 202,4 g produs cristalizat cu o moleculă de apă. Să se identifice acidul $C_nH_{2n+1}COOH$.

Scanned with OKEN Scanner

8. Cîte grame de hidrogen sînt necesare pentru a transforma 60 g hidrocarbură A, cu formula brută C_3H_4 și densitatea $\rho^\circ=3{,}57$ g/l, într-un produs saturat B? Să se identifice compușii A și B, cunoscînd că ambii sînt ciclici.

9. O hidrocarbură nesaturată A, avînd masa moleculară $M_A=54$, reacționează cu bromul dînd doi compuși dibromurați izomeri B și C, de asemenea nesaturați. Compusul B formează prin oxidare acid bromacetic, iar compusul C are compoziția în părți de masă C: H : Br = 24 : 3 : 80. Să se identifice compușii A, B și C.

10. Doi compuși izomeri A și B au aceeași formulă brută CH_2 și aceeași masă moleculară 84. Compusul A se transformă prin dehidrogenare într-o hidrocarbură C cu 92,307% carbon în moleculă, iar compusul B formează prin oxidare acid propionic și acetonă. Să se identifice compușii A, B și C.

11. O cantitate de 3,25 g substanță simplă A se combină cu o altă substanță simplă B, rezultînd 4,85 g combinație C cu formula moleculară AB. Substanța A formează cu oxigenul un oxid D cu formula moleculară AO, iar 4,05 g din acest oxid consumă 25 g soluție H_2SO_4 19,6% producînd o sare E. Să se identifice substanțele A, B, C, D și E.

12. Un i-alcan A (C_nH_{2n+2}) este supus operației de dehidrogenare rezultînd un amestec gazos compus din hidrocarburile $B(C_nH_{2n})$, $C(C_{n-1}H_{2n-2})$, CH_4 și H_2. Să se scrie ecuațiile generale de transformare a i-alcanului A și să se identifice compușii A, B și C, cunoscînd că masa moleculară a hidrocarburii rezultată în aceeași reacție în care s-a format și metanul este egală cu 42. Care a fost conversia i-alcanului A după reacția de formare a metanului, cunoscînd că amestecul gazos rezultat în urma operației de dehidrogenare conține 32% H_2?

13. O cantitate de 220 kg minereu, care conține o sulfură de fier Fe_xS_y, se supune prăjirii rezultînd 49,28 m³ (c.n.)SO_2. Cunoscîndu-se raportul de mase Fe : impurități = 14 : 3, se cere: 1) Să se identifice sulfura Fe_xS_y. 2) Să se stabilească compoziția procentuală de masă a minereului. 3) Să se calculeze puritatea reziduului format în urma prăjirii minereului, considerîndu-se impuritățile stabile.

14. Un metal trivalent Me se combină cu un nemetal A, formînd o sare Me_xA_3; 4,16 g din această sare consumă 20 g soluție HCl 21,9% rezultînd 6,5 g $MeCl_3$. Cunoscînd că masa moleculară a sării Me_xA_3 este 208, să se identifice substanțele Me, A, $MeCl_3$ și Me_xA_3.

15. Prin reacția unei substanțe A cu un hidroxid B al unui metal alcalino-pămîntos rezultă 233 g precipitat C, iar dacă se tratează aceeași cantitate de hidroxid cu CO_2 se formează un carbonat D. Cunoscînd că substanța A a rezultat prin tratarea cu NaOH a 5 l soluție 0,4 n de acid E și că aceeași cantitate de acid E formează prin tratare cu KOH o cantitate de 174 g de sare neutră F, să se identifice substanțele $A \ldots F$ și să se calculeze cantitatea de carbonat D formată.

16. Cîte g de hidrocarbură cu formula moleculară generală C_nH_{2n-6}, avînd raportul de mase C : H = 21 : 2, pot fi oxidate cu 47,4 g $KMnO_4$ în soluție de acid sulfuric? Care a fost concentrația soluției de H_2SO_4, dacă necesarul din acesta s-a aflat în amestec cu 9,9 g apă?

17. Un oxid acid A, cu densitatea față de aer $d_A=2{,}21$, reacționează cu o bază B, al cărui echivalent-gram este egal cu 37 g, producînd o sare neutră C. Un alt oxid acid D, cu densitatea $\rho_D^\circ=1{,}96$ g/l, reacționează cu o altă bază E, al cărui echivalent-gram este egal cu 85,5 g, producînd o altă sare neutră F. Să se identifice substanțele $A \ldots F$ și să se calculeze cantitățile de A și D necesare preparării a 63,4 g amestec echimolecular de săruri C și F.

18. O hidrocarbură gazoasă C_xH_y, care are densitatea $\rho^\circ=1{,}25$ g/ml, formează prin reacție cu oxigenul, în prezența oxidului de argint, un gaz A cu densitatea față de aer $d_A=1{,}517$. Se cere: 1) Raportul molar $C_xH_y : O_2$ în reacție. 2) Volumul de aer (c.n.) necesar preparării a 1 m³ de A. 3) Să se identifice C_xH_y și A, știind că 1,4 g de C_xH_y poate adiționa 8 g de brom.

Scanned with OKEN Scanner

19. Masa unui amestec format din două hidrocarburi gazoase, C_nH_{2n} și C_nH_{2n+2}, crește prin hidrogenare cu $3a\%$, iar prin dehidrogenare (rezultă numai alchenă) scade cu $5a\%$. Se cere: 1) Raportul molar al celor două hidrocarburi în amestec. 2) Să se exprime $a=f(n)$. 3) Să se identifice cele două hidrocarburi, cunoscînd că densitatea amestecului este $\rho^{\circ}_{am}=1{,}3058$ g/ml.

20. O cantitate de 64 g alcool monohidroxilic saturat A se transformă prin tratare cu acid sulfuric în 46 g eter B, cu un randament $\eta=100\%$. Se cere: 1) Formula moleculară a alcoolului și eterului. 2) Dacă pentru deshidratare s-au folosit 150 g acid sulfuric 98% H_2SO_4, să se calculeze concentrația procentuală finală a acidului sulfuric, după separarea eterului format. 3) Ce cantitate de alcool etilic este necesară pentru formare de eter cunoscînd că 30% din alcool se transformă în etenă, folosind aceeași cantitate de acid sulfuric de mai sus, a cărui concentrație finală este aceeași cu cea calculată la punctul 2)?

21. Se introduce o plăcuță de cadmiu într-o soluție de azotat de cupru, astfel că după un timp masa plăcuței devine egală cu 44,8 g și are compoziția în părți de masă Cd : Cu = 279 : 1. Se cere: 1) Care a fost masa inițială a plăcuței de cadmiu? 2) Dacă inițial s-au folosit 150 g soluție de $Cu(NO_3)_2$ 42,3%, care va fi concentrația procentuală în săruri a soluției finale?

22. Presiunea unui gaz la 21°C, care se află într-un vas închis de oțel, este de 784 mm Hg. Se cere: 1) La ce temperatură trebuie adus vasul pentru ca presiunea din acesta să fie de 780 mm Hg? 2) Care va fi presiunea din vas dacă acesta se încălzește la 150°C? 3) Dacă volumul vasului este de 336 ml și știind că gazul pe care îl conține în condiții normale este hidrogen provenit prin acțiunea a 0,36 g metal bivalent asupra unui acid luat în exces, să se identifice metalul respectiv.

23. Un volum de 61,210 l vapori de $CHCl_3$ și CCl_4, aflați la 100°C și 1 at, conține 4,06 g clor la litrul de amestec. Să se stabilească compoziția procentuală volumetrică și de masă a amestecului, precum și densitatea acestuia în condițiile date.

24. Să se stabilească volumul de clor (c.n.) și cantitatea de soluție NaOH 25% care produc 66,5 g amestec de NaCl și NaClO și să se determine concentrația procentuală de masă a acestora, în soluția rezultată.

25. Se supun descompunerii termice totale 800 g amestec de $CaCO_3$ și $MgCO_3$. Știind că raportul maselor oxizilor formați este CaO : MgO = 2 : 1, se cere: 1) Raportul molar al carbonaților în amestec. 2) Volumul de gaz degajat, măsurat la 900°C și 1 at. 3) Compoziția procentuală de masă a hidroxizilor rezultați prin introducerea amestecului de oxizi formați în 1 kg de apă.

26. Un amestec de alcool metilic și alcool etilic, avînd masa de 11 g, conține 4,8 g carbon. Să se stabilească compoziția în moli a amestecului.

27. Prin tratarea a 5,75 g de sodiu cu o cantitate insuficientă de amoniac lichid rezultă 9,59 g, amestec de două substanțe. Se cere: 1) Să se identifice componentele amestecului și să se stabilească compoziția procentuală de masă a acestuia. 2) Ce cantitate de amoniac s-a folosit și ce cantitate de apă este necesară pentru reacția cu amestecul de mai sus?

28. Un amestec format din trei hidrocarburi saturate liniare A, B, C, ocupă un volum de 403,2 l (c.n.). Știind că prin arderea lor completă rezultă un volum egal cu 985,6 l (c.n.) CO_2, raportul molar $A : B : C = 1 : 3 : 5$, raportul de mase $C : H = 3 : 1$ pentru hidrocarbura A și că hidrocarbura C conține un număr dublu de atomi de hidrogen în moleculă față de hidrocarbura A, se cere: 1) Să se identifice hidrocarburile A, B, C. 2) Să se stabilească densitatea față de aer a amestecului de hidrocarburi.

29. Prin încălzirea fosforului cu soluție de acid azotic se obține acid ortofosforic. Se cere: 1) Să se discute procesul redox. 2) Pornind de la 6,51 g fosfor, să se determine masa și concentrația soluției de acid azotic necesară obținerii unei soluții de acid ortofosforic de concentrație 48% H_3PO_4.

Scanned with OKEN Scanner

30. Un amestec format din $Na_2CO_3 \cdot 10\,H_2O$ și NaOH, avînd masa egală cu 128,6 g, se dizolvă în 871,4 g apă, apoi se neutralizează cu cantitatea corespunzătoare de soluție HCl 5n; după evaporarea apei, reziduul uscat cîntărește 157,95 g. Se cere: 1) Raportul molar al componentelor amestecului inițial dat. 2) Volumul soluției HCl 5n consumat. 3) Concentrația procentuală de masă a soluției rezultate după neutralizare (Se dă densitatea soluției HCl 5n, $\rho=1{,}083$ g/ml).

31. Se dau 575 kg minereu cu un conținut de 80% $MnCO_3$. Ce cantitate de fontă cu 5% carbon poate fi transformată în aliaj Fe-Mn cu oxidul de mangan rezultat prin calcinarea minereului și care va fi compoziția procentuală de masă a aliajului format?

32. Cîte grame de soluție $CaCl_2$ 10% și cîte grame de soluție $CaCl_2$ 40% sînt necesare pentru a prepara 240 g soluție 3,861 molală și care este normalitatea acesteia cunoscîndu-i-se densitatea $\rho=1{,}2816$ g/ml?

33. Se cere: 1) Cîte grame de apă sînt necesare astfel ca prin tratare cu 46 g de Na să rezulte o soluție NaOH 20%? 2) Care este concentrația procentuală de masă a unei soluții NaOH 8 molală? 3) Care va fi concentrația procentuală de masă a soluției de NaCl rezultată prin neutralizarea a 2 kg soluție NaOH 10% cu cantitatea corespunzătoare de soluție HCl 3,65%. 4) Cîte grame de Na sînt necesare astfel ca introduse în 100 g soluție NaOH 12% să rezulte o soluție NaOH 16%?

34. Să se determine concentrația procentuală de masă a soluției de hidroxizi formați prin introducerea a 31 g amestec Na : K=1 : 1 (atomi-gram) în 70 ml apă. Cîți moli de clor sînt necesari pentru a reacționa cu hidroxizii din soluția rezultată?

35. Se neutralizează 696 kg soluție H_2SO_4 4 molală cu cantitatea corespunzătoare de $Na_2CO_3 \cdot 10\,H_2O$. Se cere: 1) Concentrația procentuală de masă și molală a soluției de sare rezultată. 2) Volumul (c.n.) de CO_2 degajat și cantitatea de uree care s-ar putea prepara cu acesta, considerînd 6% pierderi de CO_2 și un $\eta=82\%$. 3) Cantitatea de pirită cu 80% FeS_2 necesară fabricării cu un randament global $\eta=75\%$ a H_2SO_4 existent în soluția inițial dată.

36. O hidrocarbură *A*, C_6H_{10}, se transformă prin hidrogenare într-o altă hidrocarbură *B*, C_6H_{14}. Aceeași hidrocarbură *A* formează prin oxidare cu dicromat de sodiu și acid sulfuric un amestec echimolecular de acid formic, acid acetic și acid piruvic ($CH_3COCOOH$). Se cere: 1) Să se identifice hidrocarburile *A* și *B*. 2) Cantitățile de $Na_2Cr_2O_7$ și de acid sulfuric 96,04% H_2SO_4 necesare oxidării unui mol de compus *A*, știind că în timpul acestei operații s-au pierdut 14,56 l (c.n.) O_2, prin degajare din masa de reacție.

37. Prin descompunerea termică a 6,8 g azotat de metal alcalin se obțin 5,52 g de azotit. Să se identifice metalul.

38. Prin arderea a 1,76 g substanță rezultă 0,759 g K_2CO_3, 1,6016 l (c.n.) CO_2 și 0,495 g H_2O. Să se determine formula moleculară a substanței.

39. Pentru oxidarea a 121,5 g hidracid s-au consumat 29,625 g $KMnO_4$. Să se identifice halogenul.

40. Se amestecă 150 g soluție H_3PO_4 19,6% cu 150 g soluție NaOH 20% apoi se evaporă complet apa. Să se determine masa reziduului uscat, raportul molar al componentelor acestuia și volumul vaporilor de apă eliminați, măsurat la 100°C și 1 atm.

41. Într-un aparat de contact pentru producerea hidrogenului se trimit 1 260 m^3 amestec de CO : H_2O (vapori)=1 : 5 (în volume) măsurați la 546°C și 1 atm. La ieșirea din aparat, după condensarea apei, volumul amestecului gazos este de 122,5 m^3 (c.n.). Să se determine conversia oxidului de carbon și densitatea față de azot a amestecului gazos final, rezultat după condensarea apei.

42. Prin introducerea a 84 l (c.n.) amestec de N_2 și NO_2 în 400 g soluție NaOH are loc consumarea întregii cantități de hidroxid de sodiu și bioxid de azot. Soluția rezultată se eva-

Scanned with OKEN Scanner

poră, iar rezidiul uscat se calcinează, degajîndu-se 16,8 l (c.n.) O_2. Se cere: 1) Densitatea ρ° a amestecului gazos inițial 2) Concentrația molală și titrul soluției de NaOH, cunoscînd că are $\rho=1{,}332$ g/ml.

43. Prin arderea completă a 6,2 kg amestec format dintr-un alcan A cu $M_A=44$, benzen și o alchenă B cu $M_B=28$, rezultă 10,08 m^3 (c.n.) CO_2. Știind că raportul molar benzen : B = =2 : 15, se cere: 1) Compoziția procentuală volumetrică a amestecului inițial dat. 2) Masa aerului necesar arderii complete a acestui amestec, dacă randamentul de folosire a aerului este de 90%.

44. Cu hidrogenul degajat la introducerea a 8 g amestec de NaH și KH în 92,52 g apă se poate prepara cu un randament $\eta=95\%$ o cantitate de HCl care se adiționează complet la 12,844 g C_2H_2. Care este compoziția în moli a amestecului de hidruri și concentrația procentuală de masă a soluției alcaline rezultate?

45. Se prepară 680 g $SiCl_4$ din nisip de cuarț (SiO_2), cărbune cu 98% C și clor, la 600°C. Se cere: 1) Să se stabilească necesarul de materii prime, cunoscînd că nisipul de cuarț se consumă complet, cărbunele în proporție de 96%, iar clorul se utilizează în exces de 20%. 2) Volumul (c.n.) de monosilan (SiH_4) rezultat în urma tratării $SiCl_4$ cu hidrură de litiu-aluminiu ($LiAlH_4$) în soluție eterică, dacă $\eta=94\%$. 3) Cantitatea de SiO_2 rezultată în urma reacției SiH_4 format cu soluție apoasă diluată bazică.

46. Prin introducerea a 4,28 g aliaj Cu-Ag în 30 ml acid azotic 98% HNO_3 ($\rho=1{,}51$ g/ml) rezultă 44,52 g soluție. Se cere: 1) compoziția în grame a aliajului. 2) Volumul gazului degajat, măsurat la 80°C și 1 at. 3) Compoziția în g a soluției rezultate în urma reacției aliajului cu acidul azotic.

47. Să se determine puritatea unei probe de dicromat de amoniu, dacă prin descompunerea termică a 48 g din aceasta se formează 30 g reziduu solid, format din trioxid de crom și impurități stabile. Cîte grame de Al sînt necesare pentru reducerea trioxidului de crom din reziduu?

48. Într-o soluție amoniacală, care conține 6,8 g $AgNO_3$, se adaugă 10 g soluție de acetaldehidă. Cunoscînd că se consumă tot $AgNO_3$ și numai jumătate din acetaldehidă, să se determine masa precipitatului format și concentrația procentuală de masă a soluției de acetaldehidă.

49. Un volum egal cu 5,04 l (c.n.) amestec gazos format din metan, etan și etenă, avînd densitatea față de hidrogen $d=12{,}11$, se trece printr-o soluție de apă de brom, consumîndu-se 20 g de brom. Să se determine compoziția procentuală volumetrică a amestecului gazos dat.

50. Prin trecerea unui amestec de $N_2 : H_2=1 : 3$ (molar) prin aparatul de contact pentru producerea amoniacului, reacționează 24% din amestec. Să se determine compoziția procentuală volumetrică a amestecului gazos la ieșirea din aparat.

51. Ce volum (c.n.) de „oxigen ozonizat", care conține 8% ozon, este necesar pentru arderea completă a 7,8 l (c.n.) de metan?

52. Pentru arderea a patru moli de amestec format dintr-o alchină și hidrogen se consumă 5,5 moli de O_2. Trecînd patru moli din același amestec peste un catalizator de hidrogenare, rezultă doi moli de gaz. Se cere: 1) Să se discute în ce caz problema este posibilă și să se identifice alchina. 2) Să se stabilească conținutul procentual al alchinei în masa amestecului rezultat după hidrogenare.

53. O dienă, care conține 88,235% carbon în moleculă, se transformă prin adiție de brom într-un produs tetrabromurat, cu 82,474% brom în moleculă. Cunoscînd că prin hidrogenare diena A se transformă într-un izoalcan, să se identifice diena.

54. Două substanțe izomere, care au în moleculă carbon, hidrogen și oxigen, consumă pentru arderea unui mol din fiecare, trei moli de O_2. Suma atomilor din molecula fiecărui izomer fiind egală cu 9, iar raportul maselor C : O=3 : 2, să se identifice cele două substanțe izomere.

Scanned with OKEN Scanner

55. Se dă un amestec format din trei monoamine: 1 mol *A*, 2 moli *B* și 3 moli *C*. Se cunosc următoarele date: a) Compoziția elementară a monoaminei *A*: 38,71 % C, 16,13 % H și 45,16 % N. b) Un mol de monoamină *B* (secundară) consumă 73,75 moli de aer pentru ardere completă și are raportul maselor H : N=5,5 : 7 în moleculă. c) Compoziția în părți de masă a monoaminei *C* (terțiară) C : H : N=4 : 1 : 1,55. Se cere: 1) Să se identifice monoaminele *A*, *B* și *C*. 2) Ce cantități de $NaNO_2$ și soluție HCl 25 % poate să consume amestecul de monoamine dat?

56. O cantitate de 54 g substanță *A*, cu formula brută C_3H_2O, produce prin tratare cu HI o substanță *B* și 127 g I_2. Substanța *B*, care rezultă, consumă 400 g soluție de NaOH transformîndu-se într-o altă substanță *C*, solubilă în apă. Se cere: 1) Să se identifice substanțele *A*, *B*, *C* și izomerii posibili. 2) Concentrația procentuală de masă a soluției de NaOH consumată de substanța *B* și concentrația molară a soluției substanței *C* formată.

57. O cloralchenă *A*, cu un conținut de 46,405 % Cl în moleculă și care are raportul maselor Cl : H=7,1 : 1, se transformă prin hidroliză cu soluție apoasă alcalină într-un compus *B*. Să se identifice substanțele *A* și *B*.

58. Un mol de substanță *A*, cu molecula formată din trei atomi, se arde în oxigen rezultînd 44,8 l (c.n.) SO_2 și 80 g de oxid metalic *B*; acesta formează prin reducere o cantitate de 56 g metal Me. Se cere: 1) Să se identifice substanțele *A*, *B* și Me și să se stabilească coeficienții reacției de ardere a substanței *A*, prin calcul redox. 2) Dacă SO_2 rezultat prin arderea substanței *A* se reduce cu o substanță *C* care conține hidrogen în moleculă, se obțin 192 g de sulf; să se identifice substanța reducătoare *C*. 3) Cîți moli de substanță *D* se formează prin tratarea celor 192 g S cu 156 g Na_2S?

59 Se supun arderii complete 39,2 g amestec format din două hidrocarburi izomere *A* și *B*, aflate în raport molar *A* : *B*=3 : 1, cu 492,8 l (c.n.) aer. Cunoscînd că vaporii fiecăreia din cele două hidrocarburi date sînt de 3,379 ori mai grei decît aerul și că în amestecul gazos rezultat în urma arderii există 50,4 g vapori de apă, se cere: 1) Să se identifice cele două hidrocarburi *A* și *B* izomere, ținînd seamă de faptul că nici una nu reacționează cu apă de brom. 2) Densitatea $\rho°$ a amestecului gazos rezultat în urma arderii hidrocarburilor *A* și *B*. 3) Cîte g de produs *C* se pot obține prin tratarea a 20 % din CO_2 rezultat cu cantitatea corespunzătoare de bromură de metilmagneziu, urmată de reacția cu apă a compusului intermediar format?

60. Un amestec A_1, format din benzen, toluen și *orto*-xilen, se supune oxidării cu soluție de $KMnO_4$ în prezență de acid sulfuric, masa amestecului organic A_2 rezultat fiind egală cu 732 g. Cunoscînd că s-au consumat 1 137,6 g $KMnO_4$ și că în amestecul A_1 raportul de mase $C_6H_5CH_3 : C_6H_4(CH_3)_2=0,868 : 1$, se cere: 1) Raportul molar al componentelor amestecului A_1 și compoziția procentuală de masă a amestecului organic A_3 rezultat în acest caz, considerînd randamentul de transformare $\eta=100\%$ pentru toți componenții amestecului.

61. Se supun calcinării 1,2 tone calcar cu 15 % impurități (stabile la temperatură), masa amestecului fiind la un moment dat egală cu 1 050,4 kg. Se cere: 1) Procentul de calcar descompus prin calcinare. 2) Să se stabilească compoziția reziduului solid după descompunerea întregii cantități de calcar. 3) Cantitatea de carbid care se poate fabrica cu acesta și puritatea carbidului, dacă se lucrează cu cantitatea corespunzătoare de cărbune cu 92 % C și se consideră conversia totală a reactanților în carbură de calciu.

62. O cantitate de 4,176 kg *n*-alcan *A* se supune descompunerii termice la 600°C și 1 at. Analiza amestecului gazos rezultat, indică următoarea compoziție volumetrică: 24 % alchenă *B* cu un atom de carbon mai puțin în moleculă decît *n*-alcanul *A*, 18 % alchenă *C* cu un atom de acrbon mai puțin în moleculă decît alchena *B*, 18 % alcan *D* cu același număr de atomi de carbon în moleculă ca și alchena *C*, 24 % alcan *E* cu un atom de carbon mai puțin în moleculă decît alcanul *D*, 8 % alchenă simetrică *F* cu același număr de atomi de carbon în moleculă ca și *n*-alcanul *A*, iar restul hidrogen. Se cere: 1) Să se identifice compușii *A* . . . *F* și să se stabilească compoziția în moli a amestecului gazos final. cunoscînd ca *n*-alcanul *A* are densitatea față de aer $d_A=2$. 2) Să se stabilească conversia *n*-alcanului *A* în alchena *B*, *C* și respectiv *F*.

Scanned with OKEN Scanner

63. Un mol de compus aromatic monoalchilat A, cu masa moleculară $M_A=156$, se oxidează cu 632 g $KMnO_4$ în apă, avînd loc formarea unui acid monocarboxilic B și degajare de CO_2. Hidrocarbura aromatică nesubstituită, C, are raportul de mase $C : H=15 : 1$. Se cere: 1) Să se identifice compușii A, B și C. 2) Considerînd că tot CO_2 format s-a degajat în atmosferă, să se stabilească concentrația procentuală de masă a soluției rezultate în urma oxidării, dacă $KMnO_4$ s-a aflat dizolvat în 3 l de apă. 3) Cît $KMnO_4$ s-ar fi consumat dacă oxidarea s-ar fi făcut în mediu apos de H_2SO_4?

64. O soluție S_1, care conține 75,2 g fenol dizolvat în alcool etilic, consumă 248,4 g sodiu; amestecul rezultat se tratează apoi cu 680 g apă, formîndu-se o soluție S_2. Se cere: 1) Concentrația procentuală de masă a soluției S_1 și S_2. 2) Compoziția reziduului uscat R obținut prin evaporarea părții lichide din soluția S_2. 3) Cîți moli de brom poate să consume reziduul R redizolvat în 900 g apă și care este compoziția în moli a amestecului rezultat?

65. Un compus organomagnezian A, cu masa moleculară $M_A=119$, formează prin tratare cu un compus carbonilic B, urmată de reacție cu apa, un alcool terțiar C și un precipitat P, cu masa moleculară $M_P=121$. Același compus A formează prin tratare cu CO_2, urmată de reacție cu apa, un acid monocarboxilic saturat D și același precipitat P. Sarea de sodiu a acidului D formează prin calcinare cu NaOH un gaz E și o sare anorganică F. Gazul E se transformă prin piroliză în alte două gaze, G și H; unul din aceste două gaze reacționează cu apa, în prezența unui catalizator I, transformîndu-se într-un compus carbonilic K, iar acesta formează cu compusul organomagnezian A, după reacție cu apa, alcoolul L, care prin dehidrogenare („oxidare“) se transformă în compusul carbonilic inițial B. Să se scrie reacțiile chimice care au avut loc și să se identifice compușii $A \ldots L$.

66. Un compus A, solid și insolubil în apă, formează prin descompunere termică o substanță lichidă B și un reziduu solid R. Substanța B, avînd formula moleculară $C_nH_{2n}O_{n/5}$, consumă pentru arderea sa completă 1 568 l (c.n.) aer. Reziduul solid R produce prin tratare cu soluție de acid sulfuric 272 g $CaSO_4$ și CO_2. Se cere: 1) Să se identifice substanțele A, B și R. 2) Care a fost concentrația procentuală de masă a soluției de acid sulfuric, dacă masa suspensiei de $CaSO_4$ este egală cu 504 g. 3) Care ar fi compusul de tip A, dacă un mol din substanța lichidă de tip B, formată prin același proces de descompunere termică cu eliminare de reziduu solid R, consumă pentru arderea sa completă 728 l (c.n.) aer, formînd 112 l (c.n.) CO_2 și 72 g apă.

67. Din 34,4 kg n-alcan A, cu formula brută C_3H_7, rezultă prin procesul de reformare catalitică (Platforming) un amestec format din două hidrocarburi ciclice, B — cu formula brută CH_2 și C — cu formula brută CH, 2,24 m^3 (c.n.) n-alcan A nereacționat și 13,44 m^3 (c.n.) H_2. Se cere: 1) Să se identifice compușii A, B și C. 2) Să se determine randamentul de transformare a lui A în B și a lui A în C.

68. O cantitate de 29 g alcool etilic și alcool izopropilic se tratează cu 60 g acid sulfuric 94% H_2SO_4, iar amestecul gazos rezultat consumă 96 g de brom. Se cere: 1) Să se stabilească raportul molar al alcoolilor în amestecul dat. 2) Concentrația acidului sulfuric după deshidratarea amestecului de alcooli. 3) Cantitatea de SO_3 necesară readucerii soluției de acid sulfuric rezultată în urma deshidratării alcoolilor la concentrația inițială de 94% și masa soluției reconcentrate. 3) Cantitatea de benzen care ar fi necesară reacției cu amestecul gazos format prin deshidratarea alcoolilor.

69. Se tratează 24,3 g ZnO cu cantitatea corespunzătoare de soluție H_2SO_4 10%, apoi se evaporă apa, rezultînd sarea cristalizată cu șapte molecule de apă. Se cere: 1) Cantitatea de soluție H_2SO_4 10% necesară în reacția cu ZnO, cantitatea de apă evaporată și cantitatea de sare cristalină rezultată. 2) Cantitatea de blendă cu 60% ZnS și volumul de aer (c.n.) necesar pentru obținerea ZnO dat. 3) Masa soluției de NaOH 20% necesară absorbției SO_2 cu formare de Na_2SO_3 și concentrația molală a soluției rezultate.

70. Se arde 1 kg cărbune, care conține și sulf sub formă de impuritate, consumîndu-se 8 540 l (c.n.) de aer. Amestecul gazos rezultat după ardere se trece printr-o soluție apoasă de

Scanned with OKEN Scanner

amoniac, volumul gazului reducîndu-se la 7 056 l (c.n.). Se cere: 1) Concentrația sulfului în masa de cărbune (Se va considera că printre gazele de ardere există și CO). 2) Volumul soluției de NH_3 4,75 molară consumat, considerînd că rezultă săruri acide. 3) Densitatea $\rho°$ și densitatea față de aer d, a amestecului rezultat în urma arderii. 4) Volumul de aer (c.n.) necesare arderii complete a cărbunelui dat.

71. Pentru prepararea unui amestec de $Na_2SO_4 : K_2SO_4 = 8,7 : 7,1$ (molar), s-au consumat 745 g amestec de NaOH și KOH, prin tratare cu acid sulfuric. Se cere: 1) Masa amestecului de sulfați obținută. 2) Volumul soluției de H_2SO_4 3,16 molară necesară preparării amestecului de sulfați. 3) Cantitatea de carbon necesară reducerii amestecului de sulfați și compoziția în grame a reziduului solid format.

72. Un mol de compus monociclic A, cu formula moleculară C_7H_8O, se transformă prin oxidare catalitică cu aer într-un compus B, cu formula moleculară $C_7H_6O_3$. Se cere: 1) Să se identifice substanțele A și B și izomerii lor. 2) Ce cantitate de soluție $KMnO_4$ 25% și H_2SO_4 ar putea efectua aceeași transformare prin oxidare și care este compoziția în moli a amestecului rezultat?

73. O alchenă A se transformă prin oxidare cu soluție apoasă de $KMnO_4$ într-un produs lichid B, cu formula moleculară $C_nH_{2n+2}O_z$. Pentru arderea a 5,6 l (c.n.) vapori de B se consumă 70 l (c.n.) de aer. Se cere: 1) Să se identifice substanțele A și B, știind că pentru substanța B raportul maselor $C : O = 3 : 4$. 2) Să se scrie reacția de transformare a alchenei A în compusul B și să se calculeze concentrația procentuală de masă a 79 g soluție de $KMnO_4$ necesară oxidării a 8,4 g alchenă A.

74. Un alchilderivat din seria benzenului se transformă prin oxidare blîndă într-un compus carbonilic. Să se identifice alchilderivatul, dacă în urma oxidării masa acestuia a crescut cu 13,2%. Cîți litri (c.n.) de aer sînt necesari pentru arderea completă a 560 g de alchilderivat, dacă randamentul de folosire a aerului este de 92,7%?

75. O substanță organică $C_xH_yO_z$ cu masa moleculară 60, care are 60% C în moleculă și raportul maselor $O : H = 2 : 1$, se prezintă sub forma a trei izomeri. Se cere: 1) Să se stabilească formula moleculară a substanței organice date. 2) Unul dintre izomeri, A, nu se deshidratează și nici nu se oxidează. Să se identifice izomerul A și să se determine volumul (c.n.) de aer necesar arderii complete a 12 g din acesta. 3) O cantitate de 12 g din izomerul B se transformă prin oxidare într-un compus D care nu polimerizează. Să se identifice B și D și cîte g de compus D se obțin? 4) O cantitate de 12 g din izomerul C se transformă prin oxidare într-un compus E care prin polimerizare trece în compusul F. Să se identifice C, E și F și să se stabilească cîți moli de compus F se obțin?

76. Un hidroxiacid A, cu compoziția $C : H : O = 6 : 1 : 12$, se transformă prin tratare cu sodiu în exces într-un compus B, cu formula moleculară $C_2H_2O_3Na_2$. Se cere: 1) Să se identifice compușii A și B. 2) Care va fi compoziția în grame a soluției rezultate prin introducerea a 48 g compus B în 133,2 g de apă?

77. Se prepară fosgen din clor și oxid de carbon, prin sinteză fotochimică. Se cere: 1) Volumul (c.n.) amestecului gazos necesar producerii a 39,6 g de fosgen. 2) Cîte grame de benzen pot să reacționeze cu fosgenul preparat și care este masa produsului solid format? 3) Cîți litri de fosgen lichid ($\rho = 1,432$ g/ml) se obțin din 9,52 m^3 (c.n.) fosgen gazos?

78. Un amestec gazos format din CO, CH_4 și H_2S, avînd masa egală cu 167,4 g, se supune arderii complete cu aer. Gazele de ardere se absorb într-o soluție apoasă de NaOH, avînd loc consumarea întregii cantități de hidroxid și formarea de săruri $Na_2CO_3 : Na_2SO_3 = 80 : 1$ (molar), iar azotul care se degajă măsoară 1 043,84 l (c.n.). Se cere: 1) Compoziția în moli a amestecului gazos dat. 2) Cu cîte procente a crescut masa soluției de NaOH după absorbția gazelor de ardere, dacă inițial a fost de concentrație 32,4%? 3) Volumul cilindrului de oțel în care se poate depozita amestecul gazos dat la 28°C și 4 at, presiunile parțiale ale componenților din cilindru și densitatea amestecului în condițiile depozitării în cilindru.

Scanned with OKEN Scanner

79. O cantitate de 17,8 g aminoacid *A*, de formulă $C_nH_{2n+1}O_2N$, degajă prin tratare cu acid azotos un volum de 4,48 (c.n.) azot, transformîndu-se într-un compus *B*. Se cere: 1) Să se identifice compușii *A* și *B* și să se scrie izomerii posibili. 2) Cîți litri de soluție NaOH 4 m poate să consume substanța *B* formată? 3) Cîte grame de substanță *C* se obțin prin tratarea a 57,6 g substanță *B* cu 80 g acid sulfuric 93,1 % H_2SO_4 și care este compoziția în moli a soluției rezultate?

80. O cantitate de 108 g metal consumă 1,47 kg soluție H_2SO_4 40 %, cu degajare de hidrogen. Se cere: 1) Să se stabilească echivalentul-gram al metalului și să se identifice metalul cunoscînd că este trivalent. 2) Care este cantitatea de CH_3COOH pe care ar consuma-o aceeași cantitate de metal, masa sării formată și volumul (c.n.) de gaz care se degajă?

81. O cantitate de 5,6 g alchenă *A*, cu densitatea $\rho^\circ=1{,}25$ g/l, se barbotează printr-o soluție de brom în apă, rezultînd un compus *B*: acesta se transformă prin hidroliză în compusul *C* care prin oxidare energică trece în compusul *D*, iar acesta tratat cu H_2SO_4 produce un amestec gazos care barbotat printr-o soluție de NaOH determină o creștere a masei acesteia cu 7,04 %, avînd loc consumarea întregii cantități de hidroxid și formarea unei sări acide *E*. Se cere: 1) Să se identifice compușii *A* . . . *E*. 2) Compoziția procentuală de masă a amestecului gazos format prin tratarea compusului *D* cu H_2SO_4 3) Masa și concentrația procentuală de masă a soluției de NaOH folosită.

82. Prin încălzirea energică a 332 g amestec al celor trei acizi benzendicarboxilici izomeri, masa acestuia scade cu 9 g. Din amestecul rezultat se extrag succesiv, cu benzen substanța *A* formată prin încălzire și cu acetonă substanța *B*, reziduul solid rămas fiind o substanță *C* utilizată în industrie la fabricarea unei importante fibre sintetice *D*. Cunoscînd că substanța *B* produce prin tratare cu PCl_5 o cantitate de 50,75 g substanță *E* și admițînd că toate substanțele sînt pure și că operațiile descrise mai sus au loc cu $\eta=100\,\%$, se cere: 1) Să se identifice compușii *A* . . . *E*. 2) Să se stabilească compoziția în moli a amestecului de acizi inițial dat. 3) Cantitatea de PCl_5 consumată pentru formarea substanței *E*.

83. Se obțin 348 kg acetonă prin două metode: pornindu-se de la 800 kg cumen sau din 1 200 kg $(CH_3COO)_2Ca$. În care din cele două cazuri randamentul este mai mare?

84. Un amestec format din vapori de benzen și hidrogen, avînd masa egală cu 217,5 g se trece peste un catalizator de nichel la temperatura de circa 200°C, rezultînd un volum de 207,2 l (c.n.) amestec gazos. Se cere: 1) Compoziția procentuală volumetrică a amestecului gazos rezultat, știind că amestecul inițial conține hidrogen în exces de 50 % față de cel teoretic necesar hidrogenării întregii cantități de benzen. 2) Cantitatea de metan necesară producerii hidrogenului din amestecul inițial dat, prin descompunere la 800°C, cunoscînd că la această temperatură se formează un amestec gazos cu compoziția procentuală volumetrică de 95,6 % H_2, restul fiind metan nedescompus.

85. Un mol de substanță organică *A*, formată din carbon, hidrogen și oxigen, produce prin ardere completă un volum egal cu 133,4 l (c.n.) CO_2. Numărul atomilor din molecula substanței *A* este egal cu 13, iar raportul maselor H : O=3 : 8. Substanța *A* trece prin hidrogenare catalitică într-o substanță *B*, aceasta prin oxidare blîndă într-o substanță *C*, care la rîndul ei se transformă prin oxidare energică într-un acid dicarboxilic saturat *D*. Compusul *D* se tratează cu o diamină primară alifatică liniară *E*, cu masa moleculară $M_E=116$, rezultînd un compus macromolecular *F*. Se cere: 1) Să se identifice substanțele *A* . . . *F*. 2) Dacă din 141 kg *A* au rezultat 164,25 kg substanță *D*, care a fost randamentul global de transformare a lui *A* în *D*? 3) Cîte kg de compus macromolecular *F* se pot fabrica prin tratarea a 1 160 kg compus *E* cu cantitatea corespunzătoare de compus *D*?

86. Pentru obținerea unei cantități de 300 g ester arilic al unui acid monocarboxilic saturat s-au consumat 157 g de clorură acidă corespunzătoare. Se cere: 1) Să se identifice esterul și clorura acidă, știind că masa moleculară a esterului este 150 iar arilul provine de la o hidrocarbură din seria benzenului. 2) Dacă clorura acidă ar fi clorura de benzoil, cîte grame de ester arilic s-ar obține?

Scanned with OKEN Scanner

87. O cantitate de 22,5 kg etan este supusă procesului de dehidrogenare catalitică, obținîndu-se un volum egal cu 30,24 m^3 (c.n.) amestec gazos. Se cere: 1) Randamentul reacției de dehidrogenare și compoziția în kmoli a amestecului gazos rezultat. 2) Dacă amestecul gazos rezultat s-ar introduce într-un vas de oțel de 2 m^3, la 25°C, care ar fi presiunea corespunzătoare în vas? 3) Cu etena formată se prepară clorură de etil, utilizată apoi la obținerea acidului propionic; să se scrie reacțiile chimice care au loc și masa de acid propionic obținut (se consideră $\eta_{global}=88\%$).

88. O cantitate de 2,24 g metal trivalent Me reacționează complet cu 9,6 g O_2, rezultînd un oxid Me_2O_3; 32 g din oxidul Me_2O_3 format consumă 200 g soluție H_2SO_4 ($\rho=1,218$ g/ml). Se cere: 1) Să se identifice oxidul Me_2O_3. 2) Să se stabilească normalitatea soluției de H_2SO_4 și concentrația procentuală de masă a soluției de sare $Me_2(SO_4)_3$ formată.

89. Cîte grame de enzen se pot monosulfona cu 490 g oleum 5% SO_3, cunoscînd că acidul sulfuric rezidual are concentrația de 82% H_2SO_4? (nu se ia în considerație acidul benzenmonosulfonic format.

90. Pentru nitrarea a 23,4 kg benzen se utilizează un amestec sulfonitric cu compoziția: 30% HNO_3, 60% H_2SO_4 și restul apă. Se cere: 1) Masa amestecului sulfonitric necesar, presupunînd o conversie totală a benzenului în mononitrobenzen și consumarea întregii cantități de acid azotic. 2) Concentrația procentuală de masă a acidului sulfuric rezidual. 3) Cantitatea de anilină care se obține prin reducerea nitrobenzenului format dacă $\eta=90\%$. 4) Cantitatea de $NaNO_2$ și volumul de soluție HCl 10 n care se consumă la diazotarea anilinei obținute.

91. La mononitrarea toluenului rezultă un amestec de izomeri cu compoziția 58% *orto*, 38% *para* și 4% *meta*. Ce cantitate de toluen este necesară pentru formarea 397,3 kg izomer *orto*, dacă conversia al toluenului este de 96,6%?

92. Prin tratarea a 771,2 g de cetilamină ($C_{16}H_{33}NH_2$) cu 915,8 g CH_3Br se formează cu $\eta=90\%$ un produs cu proprietăți tensioactive (Bromocet). Se cere 1) Să se scrie reacția care a avut loc și să se arate formula moleculară structurală a produsului format. 2) Compoziția în moli a amestecului rezultat în urma reacției.

93. O cantitate de 600 kg cumen se supune autooxidării cu aer, iar produsul *A* rezultat se transformă prin tratare cu acid sulfuric în doi derivați, unul *B*, aromatic, iar celălalt *C*, alifatic. Se cere: 1) Scrierea reacțiilor chimice care au loc și identificarea compușilor *A*, *B* și *C*. 2) Volumul (c.n.) de aer consumat la oxidarea cumenului. 3) Cantitățile de produși *B* și *C* care se formează. 4) Cantitățile de benzen și de propenă consumate pentru obținerea cumenului inițial dat (în toate cazurile se consideră $\eta=100\%$).

94. Cîte kilograme de amestec cu compoziția procentuală de masă: 56% clorbenzen, 36% diclorbenzen și restul benzen neclorurat se obțin cu 8,307 kg clor, dacă pierderile de clor sînt de 0,17%? Să se determine masa benzenului supus clorurării și volumului (c.n.) de HCl degajat în urma clorurării.

95. O cantitate de 170 kg amestec echimolecular de metan și vapori de apă se trece peste un catalizator de nichel, la temperatură (850°C), în vederea obținerii gazului de sinteză. Amestecul gazos rezultat măsoară 392 m^3 (c.n.). Se cere: 1) Randamentul reacției și compoziția, în kmoli, a amestecului rezultat. 2) Cantitatea de metanol care se prepară cu gazul de sinteză rezultat la două treceri ale acestuia peste catalizator (oxid de crom și oxid de zinc), dacă conversia gazului de sinteză la fiecare trecere este de 10%.

96. O hidrocarbură nesaturată *A* se transformă prin hidrogenare cu H_2/Ni într-o altă hidrocarbură nesaturată *B*, care conține un număr dublu de atomi de hidrogen față de cei de carbon în moleculă. Ozonida hidrocarburii *B* se transformă prin încălzire în mediu apos în două combinații carbonilice, *C* și *D*; dintre acestea, numai combinația *C* este capabilă să se autooxideze, transformîndu-se într-un acid monocarboxilic cu formulă brută CH_2O. Un mol de compus *D* consumă pentru ardere completă 128 g de oxigen. Se cere: 1) Să se identifice compușii *A* . . . *E* și să se scrie reacțiile chimice care au loc. 2) Ce compuși rezultă prin descompunerea în apă a unui mol de ozonidă a substanței *A*? 3) Masa moleculară medie a polimerului *F* obținut din

Scanned with OKEN Scanner

substanța A, pentru un grad de polimerizare mediu $n=1\,000$. 4) Care va fi masa moleculară medie a polimerului F tratat cu sulf și respectiv cu protoclorură de sulf (S_2Cl_2)?

97. Un amestec format din 2 moli anilină și 240 g acid acetic glacial se încălzește la fierbere (120°C) în vederea preparării acetanilidei. Apa rezultată din reacție se elimină din vas antrenînd o parte din acidul acetic cu care formează un amestec $H_2O : CH_3COOH=3 : 10$ (în părți de masă). Se cere: 1) Compoziția în moli a amestecului în momentul în care masa acestuia este de 387 g și randamentul reacției de acilare a anilinei. 2) Masa amestecului de apă și acid acetic antrenat, în momentul în care jumătate din anilină s-a transformat în acetanilidă.

98. O cantitate de 48,6 kg celuloză se supune operației de esterificare prin tratare cu anhidridă acetică. Se cere: 1) Cantitatea de triacetat de celuloză care se poate obține din celuloza dată și consumul de anhidridă acetică. 2) Volumul de acetilenă necesar reacției cu compusul care rezultă împreună cu triacetatul de celuloză, în urma esterificării celulozei cu anhidrida acetică și masa produsului obținut. 3) Cantitatea de glucoză care s-ar obține prin hidroliza celulozei date și consumul de apă în reacție.

99. O cantitate de 69,2 g acid aminosulfonic A, cu formula moleculară $C_6H_7O_3NS$, se transformă prin încălzire cu 200 g soluție H_2SO_4 20% într-o sare B, cu formula moleculară $C_6H_9O_6NS$. Se cere: 1) Să se identifice substanțele A și B și izomerii lui A. 2) Cantitatea de substanță B formată și concentrația acidului sulfuric după transformarea lui A în B (Substanța B formată se neglijează). 3) Cantitatea de soluție NaOH 20% pe care o poate consuma amestecul rezultat după formarea substanței B. 4) Cantitățile de $NaNO_2$ și de soluție HCl 36,5%, care reacționează cu substanța A și numărul de moli de substanță C care se formează. 5) Cantitatea de N, N-dimetilanilină care reacționează cu substanța C și cîte grame de substanță D se formează?

100. Care este procentul de metan descompus în elemente la piroliza acestuia pentru obținerea acetilenei, dacă amestecul gazos rezultat conține 16,66% C_2H_2, restul fiind hidrogen? Să se calculeze masa de carbon format în aceste condiții, în urma pirolizei unei cantități de 400 kg de metan.

101. Se amestecă 45 l de CO și CO_2 cu 75 l aer. După arderea completă a CO, conținutul de azot în amestecul rezultat crește cu 5,5%. Să se stabilească compoziția procentuală volumetrică a amestecului inițial de CO și CO_2 și volumul soluției de NaOH 0,225 m necesar reacției cu CO_2 din amestecul gazos rezultat în urma arderii, știind că se formează bicarbonat de sodiu. (Toate volumele au fost măsurate în c.n.).

102. Prin arderea a 12 g substanță se formează 6,625 g Na_2CO_3, 7 l CO_2 (c.n.) și 5,625 g H_2O. Cunoscînd că substanța are trei atomi de carbon, în moleculă, să se determine formula acesteia.

103. O cantitate de 7,375 g amestec format din cupru, oxid de mangan (MnO) și oxid feric se reduce complet cu cărbune, rezultînd 6 g de aliaj care conține 3,75% C. Aceeași cantitate din amestecul inițial dat consumă 40 g soluție HCl 18,25%. Să se stabilească raportul molar al componentelor din amestecul dat.

104. O cantitate de hidroxid A, avînd echivalentul-gram egal cu 26, consumă 32,34 g H_2SO_4, rezultînd o sare B și 11,88 g H_2O. Să se stabilească masa hidroxidului A de la care s-a pornit, cantitatea de sare B formată și să se identifice substanțele A și B, cunoscînd masa moleculară a sării $M_B=342$.

105. Să se identifice substanțele $a \ldots e$ din următoarele reacții și să se stabilească coeficienții acestora:

$a + O_3 \longrightarrow b + O_2$

$a + O_2 \longrightarrow PbO + c$

$c + H_2S \longrightarrow d + H_2O$

$d + Na_2S \longrightarrow e$

$e + O_2 \longrightarrow Na_2S_2O_3$

Scanned with OKEN Scanner

106. Raportul dintre masa carbonului și cea a hidrogenului în molecula unui fenol monohidroxilic este egal cu 10,5, iar diferența maselor respective este egală cu 76. Să se stabilească formula moleculară a fenolului și să se scrie izomerii acestuia.

107. Să se identifice substanțele *a* . . . *h* din următoarele reacții și să se stabilească coeficienții acestora:

$$Cu + a \longrightarrow b + NO + c$$

$$Cu + d + e \longrightarrow CuCl_2 + c$$

$$b + NaOH \longrightarrow f + g$$

$$f + NH_3 \longrightarrow h$$

108. O cantitate de 417 kg amestec de V_2O_5 și Fe_2O_3 se reduce aluminotermic, în scopul preparării aliajului ferovanadiu, necesar la fabricarea oțelurilor aliate cu duritate ridicată. La terminarea operației, masa oxizilor a scăzut cu 163,2 kg. Considerînd că procesul de reducere decurge complet, se cere: 1) Să se determine masa de aliaj ferovanadiu rezultată și compoziția procentuală de masă a acestuia. 2) Compoziția, în kmoli, a amestecului de oxizi inițial dat. 3) Cantitatea de aluminiu consumat și cea de oxid de aluminiu format.

109. Pentru hidroliza bazică a 11,04 g de silan (Si_xH_y) se consumă 12,96 g apă și se degajă o cantitate de hidrogen cu care s-ar putea reduce complet 89,64 g de NiO. Să se identifice silanul și să se scrie reacția de hidroliză a acestuia.

110. Hidrogenul degajat la descompunerea termică în elemente a unei cantități de hidrocarbură nesaturată poate să satureze complet o cantitate cu 50% mai mare din aceeași hidrocarbură nesaturată, masa moleculară a acesteia crescînd cu 7,407%. Să se identifice hidrocarbura nesaturată și să se scrie izomerii acesteia.

111. Pentru prepararea gazului de apă se suflă vapori de apă printr-un strat de cărbune incandescent, la temperatura de 1 200°C, rezultînd un amestec gazos cu compoziția volumetrică: 44% CO, 49% H_2, 5% CO_2 și 2% N_2, care are puterea calorifică egală cu 2 700 kcal/m³ (c.n.). Se cere: 1) Masa vaporilor de apă convertiți pentru prepararea a 777,28 m³ (c.n.) „gaz de apă". 2) Cantitatea de căldură obținută prin arderea completă 8,833 kg de gaz de apă. 3) Cîte kg de gaz de apă se obțin dintr-o tonă de apă?

112. Să se determine procentul de metan nereacționat la clorurarea acestuia, dacă se lucrează cu raportul $CH_4 : Cl_2 = 5 : 1$ (molar), știind că rezultă un amestec cu compoziția procentuală de masă: 48% CH_3Cl, 35% CH_2Cl_2, 14% $CHCl_3$ și 3% CCl_4.

113. O cantitate de 184 kg amestec gazos, care conține metan și etan în volume egale, se supune încălzirii la 600°C în prezență de nichel (catalizator) în scopul descompunerii lor în elemente. Amestecul gazos rezultat conține 11,11% metan netransformat, restul fiind hidrogen. Se cere: 1) Să se determine procentul de metan descompus și cantitatea de carbon formată. 2) Dacă amestecul gazos rezultat s-ar introduce într-un rezervor de oțel de 50 m³, la 25°C, care ar fi presiunile parțiale ale componentelor?

114. Un volum de 56 m³ (c.n.) metan este supus pirolizei în arc electric, amestecul gazos rezultat fiind format numai din acetilenă și hidrogen. Cu acetilena astfel obținută se pot prepara 13 kg benzen. Se cere: 1) Randamentul de formare a acetilenei și compoziția procentuală volumetrică a amestecului gazos rezultat în urma pirolizei metanului. 2) Cantitatea de acetaldehidă care ar putea fi transformată în alcool etilic cu hidrogenul astfel obținut.

115. Un volum de 4 017,6 m³ (c.n.) amestec conținînd $C_2H_4 : CO : H_2 = 1 : 10 : 9$ (molar) se aduce în condițiile reacției de oxosinteză (140°C, 150—200 at, catalizator pe bază de cobalt), obținîndu-se 519,68 kg compus carbonilic cu formula moleculară $C_nH_{2n}O$, avînd 27,586% C în moleculă. Se cere: 1) Să se identifice compusul carbonilic rezultat și să se stabilească randamentul reacției de formare a acestuia. 2) Compoziția procentuală volumetrică a amestecului gazos rămas după separarea compusului carbonilic. 3) Care ar fi randamentul reacției de oxosinteză, dacă volumul amestecului gazos nereacționat ar fi de 4 272,486 m³ (c.n.)?

Scanned with OKEN Scanner

116. Să se identifice substanțele $a \ldots g$ din următoarea succesiune de reacții și să se stabilească coeficienții acestora:

$$CaO + a \longrightarrow b$$

$$b + H_2O \longrightarrow c + d$$

$$c + H_2O \longrightarrow e$$

$$e + O_2 \longrightarrow f$$

$$f + d \longrightarrow g + H_2O$$

$$g \xrightarrow{t^\circ} CaCO_3 + CH_3COCH_3$$

117. O cantitate de 3,258 g amestec de glucoză și zahăr a fost dizolvată într-un litru de apă. Presiunea osmotică la echilibrul care corespunde acestei soluții este de 0,246 at la 27°C. Să se determine compoziția, în moli, a amestecului inițial dat.

118. O cantitate dintr-o substanță se dizolvă în 50 ml apă, soluția rezultată având un punct de fierbere $t_f = 100{,}13$°C, la presiunea de 1 at. Cunoscînd constanta ebulioscopică a apei $K_e = 0{,}52$, să se determine presiunea osmotică a soluției la 27°C.

119. Într-o reacție de ordinul I, concentrația reactantului scade în cinci minute de la 90% la 50% din cea inițială. Care va fi concentrația reactantului după 15 min?

120. Să se calculeze de cîte ori va crește viteza de reacție la sinteza amoniacului, dacă presiunea de lucru se mărește cu 60%, la temperatură constantă.

121. La descompunerea catalitică a apei oxigenate s-a determinat următoarea evoluție în timp a concentrației H_2O_2:

τ, min	0	5	10	20	25
$C_{H_2O_2}$, moli/l	2	1,46	1,06	0,57	0,42

Să se determine ordinul de reacție și timpul de înjumătățire a concentrației H_2O_2.

122. Descompunerea N_2O_5 în fază gazoasă în O_2 și N_2O_4 este o reacție de ordinul I. Cunoscîndu-se constanta de viteză la temperatura de lucru, $k = 8 \cdot 10^{-3} \cdot min^{-1}$, să se calculeze presiunile parțiale ale componentelor amestecului gazos rezultat după o oră de descompunere într-un recipient închis, dacă acesta conținea inițial N_2O_5 pur, la presiunea de 380 mm Hg.

123. În studiul cinetic al hidrolizei acetatului de metil, în prezența unui exces de soluție foarte diluată de HCl utilizat drept catalizator, s-a determinat la diferiți timpi aciditatea unor probe de volum constant din amestecul de reacție, utilizînd pentru titrare o soluție de NaOH. Rezultatele obținute sînt prezentate mai jos:

τ, h	0	0,33	0,66	1,33	2	∞ (reacție completă)
moli de NaOH consumați	1,63	1,74	1,82	2	2,14	3,06

Să se arate că reacția este de ordinul I.

124. Prin arderea a 40 g sulf la bioxid de sulf, s-a degajat o cantitate de căldură de —88,7 kcal. Să se calculeze căldura de formare în aceste condiții a bioxidului de sulf.

125. Să se calculeze cantitatea de metan necesară pentru a obține prin ardere completă o cantitate de căldură echivalentă cu cea obținută prin arderea completă a 0,51 kg amestec echimolecular propan și *n*-butan.

Scanned with OKEN Scanner

126. Cunoscînd efectele termice ale următoarelor reacţii chimice, care au loc în condiţii identice:

$$C_2H_{6(g)} + 7/2O_{2(g)} \longrightarrow 2CO_{2(g)} + 3H_2O_{(l)} \qquad \Delta H_1 = -372 \text{ kcal}$$

$$C_2H_{4(g)} + H_{2(g)} \longrightarrow C_2H_{6(g)} \qquad \Delta H_2 = -31 \text{ kcal}$$

$$H_{2(g)} + 1/2\ O_{2(g)} \longrightarrow H_2O_{(l)} \qquad \Delta H_3 = -68{,}3 \text{ kcal}$$

să se calculeze căldura de combustie a etenei, în aceleaşi condiţii.

127. Prin arderea completă unei anumite cantităţi de metan, s-a degajat o cantitate de căldură de 7 448 kcal, la 25°C şi 1 at. Se cere: 1) Să se calculeze volumul (c.n.) de bioxid de carbon rezultat prin ardere. 2) Ce cantitate de apă la 18°C poate fi convertită în vapori, la 150°C şi presiunea atmosferică, prin arderea a 1 m^3 metan?

Se dau: căldura de evaporare a apei: 540 cal/g (la 100°C şi 1 at); căldura specifică a apei lichide: 1 cal/g · °C; căldura specifică a vaporilor de apă: 0,5 cal/g · °C. Se neglijează variaţia căldurii specifice cu temperatura.

128. La 0°C şi presiune constantă, căldura de formare a amoniacului din elemente este $\Delta H = -12{,}2$ kcal/mol. Se cere: 1) Să se calculeze constanta de echilibru K_p a reacţiei de sinteză la temperaturile de 500°C şi 600°C, considerînd că variaţia de entalpie care însoţeşte reacţia este constantă în acest interval de temperatură şi egală cu variaţia de entalpie la 550°C 2) Să se calculeze căldura de formare a amoniacului la volum constant, la 0°C. Capacităţile calorice molare (în cal/mol · °K) sînt date de relaţiile.

— pentru NH_3: $C_p = 8{,}25 + 7 \cdot 10^{-4}T$

— pentru N_2 şi H_2: $C_p = 6{,}7 + 10^{-3}T$

Constanta de echilibru la 550°C: $K_p = 5{,}7 \cdot 10^{-6}$

129. Într-un vas de 22 l se introduc 23 g amestec echimolecular de H_2O şi CO, în condiţiile în care are loc reacţia de echilibru:

$$H_2O + CO \rightleftarrows CO_2 + H_2$$

După stabilirea echilibrului s-au determinat în amestec 0,29 moli CO_2.

Să se stabilească valoarea constantei de echilibru K_c, în aceste condiţii.

130. Să se calculeze cantitatea de acid iodhidric care trebuie introdusă într-un recipient de 1 litru la 727°C, pentru a obţine prin descompunerea parţială a acestuia o concentraţie de 0,2 moli/l I_2. Se dă constanta de echilibru a reacţiei de descompunere $2HI \rightleftarrows I_2 + H_2$, la 727°C, $K_p = 3{,}76 \cdot 10^{-2}$.

131. Constanta de echilibru pentru reacţia $CO + H_2O \rightleftarrows CO_2 + H_2$, la 850°C şi 1 at, este $K_c = 1$. Cunoscînd că după atingerea echilibrului s-a obţinut o concentraţie de 7 g/l CO_2, să se determine concentraţiile iniţiale ale CO şi H_2O, amestecul iniţial avînd compoziţia molară $H_2O : CO = 1{,}2 : 1$ (se consideră că amestecul iniţial conţine numai CO şi H_2O).

132. Într-un recipient vidat, de volum V, se introduce un amestec gazos format din n_{A_0} moli compus A şi n_{B_0} moli compus B, care reacţionează conform schemei:

$$A + B \rightleftarrows D$$

După stabilirea echilibrului, numărul total de moli din recipient este n. Se cere: 1) Să se exprime constanta de echilibru K_c, în funcţie de n, n_{A_0}, n_{B_0} şi V. 2) Dacă substanţa A este CO, B este Cl_2, D este $COCl_2$, $V = 5$ l, $n_{A_0} = 4$ moli, $n_{B_0} = 5$ moli şi $K_c = 4 \cdot 10^{-2}$, să se determine valoarea lui n.

133. Cu acidul iodhidric rezultat încălzind la 490°C un amestec de 2 moli H_2 şi 2 moli I_2, într-un vas de 2 litri, se reduc complet 52,496 g H_2O_2. Să se calculeze constanta de echilibru a reacţiei de formare a HI, în aceste condiţii.

Scanned with OKEN Scanner

134. Care este concentrația procentuală volumetrică a amestecului de compuși A, B și D, rezultați din reacția:

$$A \underset{}{\overset{K_c'}{\rightleftharpoons}} B \overset{K_c''}{\rightleftharpoons} D$$

dacă valorile celor două constante de echilibru sînt $K_c'=2$ și $K_c''=0{,}5$? Să se calculeze valoarea constantei globale de echilibru $K_c=C_D/C_A$.

135. O cantitate de 2,3 g N_2O_4, creează la 20°C o presiune de 1 at într-un vas cu volumul de 1 l, prin disociere în NO_2 conform reacției:

$$N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$$

Să se calculeze gradul de disociere a N_2O_4 și presiunea parțială a NO_2.

136. Cîtă apă trebuie adăugată la 1 l de soluție a unui acid monobazic de concentrație C_1 moli/l, avînd gradul de ionizare $\alpha_1=0{,}01$, astfel ca acesta să devină $\alpha_2=0{,}1$?

137. O soluție apoasă a unui acid monobazic, de concentrație 0,015 m are pH=2. Să se calculeze constanta de ionizare a acidului.

138. O soluție apoasă a unui acid organic monobazic, de concentrație 0,01 n, prezintă un grad de ionizare $\alpha=0{,}01$. Să se calculeze pH-ul soluției.

139. Constanta de ionizare a HF este $K_{HF}=6{,}7\cdot10^{-4}$. Să se determine gradul de ionizare al acidului, concentrația ionilor F^- și pH-ul soluției de HF 0,5 m.

140. Cîte grame de oxalat de calciu se pot dizolva la 25°C în 125 ml apă, dacă produsul de solubilitate al CaC_2O_4 este $K_s=2{,}57\cdot10^{-9}$?

141. Se formează precipitat de $PbBr_2$ prin adăugarea unei soluții 0,48 m NaBr la un volum dublu de soluție 0,12 m $Pb(NO_3)_2$? (Produsul de solubilitate al $PbBr_2$ este $K_s=3{,}9\cdot10^{-5}$).

142. Cunoscînd că în 500 ml apă sînt dizolvate 0,7948 g $Ag_2Cr_2O_7$, la 25°C, să se determine produsul de solubilitate al acestei sări.

143. Să se determine pH-ul unei soluții de H_2S 0,1 m (soluție saturată la 25°C), cunoscîndu-se constantele sale de disociere parțială $K'=6{,}3\cdot10^{-8}$ și $K''=1{,}3\cdot10\cdot^{-12}$. Să se stabilească pH-ul la care are loc precipitarea practic completă a ionilor Fe^{2+} (concentrația maxim admisă este $C_{Fe^{2+}}=10^{-6}$ i.g/l) cu H_2S, dacă produsul de solubilitate al FeS este $K_s=5\cdot10^{-18}$ și să se arate dacă acest fapt este posibil în soluție saturată de H_2S, la 25°C. Care este concentrația ionilor Fe^{2+} în soluția saturată de H_2S, la 25°C?

144. Să se determine constanta de hidroliză și gradul de hidroliză corespunzător următoarelor săruri, toate de concentrație 0,1 m: HCOONa, NH_4Br, $CH_3CH_2COONH_4$. (Se dau constantele de ionizare $K_{HCOOH}=1{,}76\cdot10^{-4}$, $K_{NH_4OH}=1{,}76\cdot10^{-5}$, $K_{CH_3CH_2COOH}=1{,}33\cdot10^{-5}$.

145. Să se determine constanta de hidroliză și gradul de hidroliză al telurităului de sodiu (Na_2TeO_3) în soluție de concentrație 0,05 m (Se dau constantele parțiale de ionizare ale acidului teluros, H_2TeO_3 : $K'=2{,}7\cdot10^{-3}$ și $K''=1{,}8\cdot10^{-8}$).

146. Să se determine constanta de hidroliză și gradul de hidroliză al selenitului de sodiu (Na_2SeO_3) în soluție 0,1 m, cunoscîndu-se constantele parțiale de ionizare ale acidului selenios, H_2SeO_3: $K'=2{,}4\cdot10^{-3}$ și $K''=4{,}8\cdot10^{-9}$. Care este pH-ul soluției sării date?

147. Un acid solubil în apă are masa moleculară M și gradul de disociere α. Să se arate cum variază presiunea osmotică față de valoarea care s-ar înregistra dacă nu ar avea loc disocierea.

Scanned with OKEN Scanner

148. O soluție apoasă de concentrație 0,1 n a unui acid monobazic are $pH=3,9$. Să se determine presiunea osmotică a soluției la 27°C.

149. Să se calculeze potențialul electrodului de hidrogen în soluție 0,01 n CH_3COOH, la 25°C. (Constanta de disociere a acidului acetic la 25°C este $K=1,75 \cdot 10^{-5}$).

150. Prin electroliza unei soluții apoase de clorură de sodiu cu catod de mercur se formează 230,46 kg amalgam (Na-Hg) lichid, care prin scurgere într-un vas cu 7,56 kg apă produce o soluție 10% NaOH. Să se determine volumul mercurului care a format amalgamul, conținutul procentual de sodiu în amalgam și volumul (c.n.) gazului degajat prin tratarea amalgamului cu apa (Se dă densitatea mercurului $\rho_{Hg}=13,546$ kg/l).

151. Se efectuează în condiții corespunzătoare sinteza anodică (sinteza Kolbe) a unei parafine, pornindu-se de la 1,23 kg sare de sodiu a unui acid monocarboxilic saturat. Cunoscînd că se consumă 502,5 Ah și că randamentul de curent $\eta_c=0,8$, se cere: 1) Să se identifice hidrocarbura formată și sarea de sodiu de la care s-a pornit. 2) Volumul (c.n.) gazului degajat la anod.

152. Se supun electrolizei 200 ml soluție NaCl 2 n ($\rho=1,087$ g/ml) într-o celulă cu electrozi din cupru. După degajarea a 2,24 l de gaz la catod, se întrerupe electroliza. Să se prezinte schema de electroliză și să se determine concentrațiile procentuale de masă ale compușilor existenți în soluția rezultată.

153. Se supun electrolizei 1,315 g soluție Na_2SO_4 în care masa substanței dizolvate este egală cu un sfert din cea a solventului. Se cere: 1) Să se arate procesele care au loc la electrozi și să se determine masa produselor separate prin electroliză, în momentul în care masa Na_2SO_4 este egală cu 1/3 din cea a apei. 2) Care este randamentul de curent dacă cantitatea de curent electric consumată este de 870,173 Ah?

154. Să se determine randamentul de curent la obținerea electrochimică a iodoformului după ecuația globală

$$10I^- + C_2H_5OH + H_2O \longrightarrow CHI_3 + CO_2 + 7HI + 10e^-$$

dacă prin trecerea unui curent de 600 mA timp de 2 h se obțin 1,25 g CHI_3.

155. În cazul unor consumatori de hidrogen de putere mică și medie obținerea acestuia se face în mod curent prin electroliza apei, cînd rezultă și oxigen. Se cere: 1) Cantitatea de electricitate teoretic necesară pentru obținerea a 10 080 l (c.n.) amestec de hidrogen și oxigen. 2) Consumatorii solicită debite de 6 888 l H_2/h și 3 060 l O_2/h; care este consumul minim de curent în electrolizor? 3) De ce se adaugă NaOH (sau KOH) în procesul de electroliză a apei? 4) Se consumă hidroxidul în procesele de electrod? Dar în procesul tehnologic?

156. O serie de metale neferoase se obțin prin electroliza soluțiilor apoase sau a topiturilor sărurilor lor. Se cere: 1) Să se enumere cîteva metale care se obțin prin electroliza soluțiilor apoase ale sărurilor lor. 2) Să se enumere cîteva metale care se obțin prin electroliza topiturilor sărurilor lor. 3) Se poate obține aluminiul prin electroliza soluției apoase a unei sări a lui? (Să se motiveze răspunsul). 4) Materia primă pentru obținerea industrială a aluminiului este „alumina" (Al_2O_3) iar în procesul tehnologic se folosește ca electrolit un amestec format din alumină și criolit (Na_3AlF_6). Care este rolul criolitului? 5) Într-o baie pentru obținerea electrolitică a cuprului, avînd volumul util de 500 l, se introduce electrolitul care constă într-o soluție apoasă de $CuSO_4$ 1 m. Presupunînd că randamentele reacțiilor catodice și anodice sînt de 100%, să se arate ce produși și în ce cantități rezultă la electrozi, dacă procesul este condus la o intensitate de curent de 400 A timp de 60 h și respectiv 70 h?

157. Pentru realizarea unor pelicule protectoare împotriva coroziunii se practică adesea depuneri succesive de cupru-nichel-crom. Cunoscîndu-se că aceste metale se depun din băi care conțin săruri ale cuprului monovalent, ale nichelului bivalent și ale cromului hexavalent, grosimile peliculelor depuse fiind în ordine de 5—10—2 μ, iar randamentul fiecărui proces, în aceeași ordine, de 95—90—15%, să se determine timpul necesar electrolizei în fiecare din băi. Se dau: densitățile metalelor $\rho_{Cu}=8,92$ g/cm^3, $\rho_{Ni}=8,9$ g/cm^3, $\rho_{Cr}=7,29$ g/cm^3 suprafața piesei supusă acoperirii este de 1 dm^2. Intensitatea curentului în procesul de cuprare și cel de nichelare este de 2 A, iar la cromare de 50 A.

Scanned with OKEN Scanner

2. BILANȚUL DE MATERIALE ȘI BILANȚUL TERMIC

Clasificarea proceselor tehnologice. Un proces tehnologic este considerat *continuu*, atunci cînd instalația în care acesta are loc este alimentată în mod continuu și uniform (debite constante) cu materii prime și utilități (apă, energie, abur etc.) și debitează neîntrerupt și uniform produs (sau produși). Un proces continuu se caracterizează prin: a) debitele de alimentare și evacuare și b) timpul de staționare a materialelor în instalație (timpul în care materialele parcurg instalația). Un proces tehnologic este considerat *discontinuu*, atunci cînd instalația se încarcă periodic cu o cantitate de materii prime (care constituie o șarjă); aceasta este prelucrată și apoi evacuată. Caracteristicile unui proces discontinuu sînt: mărimea șarjei și durata unui ciclu de prelucrare.

Există și procese tehnologice *semicontinue*, în care se întîlnesc ambele aspecte: o parte din materiile prime sau utilități sînt alimentate continuu, altele discontinuu, iar produșii sînt evacuați de asemenea, continuu sau discontinuu.

Un proces tehnologic se desfășoară în *regim staționar* atunci cînd nu se produc acumulări de materiale sau energie. Acest regim de funcționare se caracterizează prin invariabilitatea în timp a parametrilor procesului (debite, temperaturi, concentrații etc.)

Instalațiile și utilajele în care se produc acumulări de materiale și/sau energie, funcționează în *regim nestaționar*. În aceste cazuri, parametrii procesului au valori variabile în timp.

Pentru a intra în regim staționar, instalațiile funcționează într-un regim tranzitoriu. În această perioadă toți parametrii procesului trec de la valoarea de repaus la valoarea de regim staționar.

2.1. BILANȚUL DE MATERIALE

Bilanțul de materiale se definește de obicei pentru un proces tehnologic sau pentru o unitate a acestuia și reprezintă aplicarea principiului conservării masei substanțelor la respectivul proces, sau unitate de proces.

Scanned with OKEN Scanner

Conform acestui principiu, suma maselor substanţelor intrate într-un sistem, într-un anumit interval de timp şi a celor existente la momentul iniţial, este egală cu suma maselor substanţelor ieşite în acelaşi interval de timp şi a celor rămase în sistem, la sfîrşitul intervalului de timp considerat.

Pentru a întocmi un bilanţ de materiale este necesar să se precizeze:

— partea din instalaţie la care se referă;

— componentele care interesează;

— durata pentru care s-a întocmit bilanţul; la procesele continue, bilanţul se alcătuieşte pentru unitatea de timp iar la cele discontinue, pentru durata de prelucrare a unei şarje.

Rezultă de aici, următoarele categorii de bilanţuri:

a) *bilanţul general* (sau global) de materiale care include întreaga instalaţie şi se referă la toate componentele care intervin în procesul de fabricaţie;

b) *bilanţuri parţiale*, care pot apărea în trei variante:

— bilanţ pe o parte din instalaţie cuprinzînd toate componentele care intervin aici;

— bilanţ al unei singure componente pe întreaga instalaţie;

— bilanţ pe o parte din instalaţie, care se referă la o singură componentă.

Ecuaţiile bilanţului de materiale sînt de mare utilitate în ingineria chimică; cu ajutorul acestora, se pot calcula unele mărimi ale proceselor tehnologice, greu sau imposibil de determinat experimental.

2.1.1. PROCESE ÎN REGIM NESTAŢIONAR

În vederea scrierii ecuaţiilor de bilanţ pentru astfel de procese, se introduc următoarele notaţii:

G'_j — debit de materiale j, alimentat în instalaţie;

G''_j — debit de material j, evacuat din instalaţie;

m — masa substanţelor existente în instalaţie, pînă la un moment τ;

n' — numărul de componente introduse;

n'' — numărul de componente evacuate din instalaţie;

C'_{ij} — concentraţia componentei i în materialul j introdus;

C''_{ij} — concentraţia componentei i în materialul j evacuat;

C_i — concentraţia componentei i în masa acumulată în instalaţie;

R_i — masa de substanţă consumată în unitatea de timp, ca urmare a unei reacţii chimice.

Pentru scrierea ecuaţiei de bilanţ, se va ţine seama de următoarele:

a) bilanţul se scrie pentru regimul nestaţionar;

b) acumularea de substanţă în instalaţie în unitatea de timp, este egală cu derivata $\frac{dm}{d\tau}$;

c) bilanţul se scrie pentru un interval infinitezimal de timp $d\tau$ pentru toate componentele din instalaţie.

În aceste condiții, bilanțul general pe instalație este dat de relația:

$$\sum_{j=1}^{n'} G'_j \mathrm{d}\tau + m = \sum_{j=1}^{n''} G''_j \mathrm{d}\tau + \left(m + \frac{\mathrm{d}m}{\mathrm{d}\tau} \cdot \mathrm{d}\tau\right) \qquad (2\text{-}1)$$

masa materialelor intrate pe durata de timp $\mathrm{d}\tau$	masa materialelor existente la momentul τ	masa materialelor ieșite pe durata de timp $\mathrm{d}\tau$	masa materialelor acumulate pînă la momentul $\tau+\mathrm{d}\tau$

de unde se obține bilanțul pe unitatea de timp:

$$\sum_{j=1}^{n'} G'_j = \sum_{j=1}^{n''} G''_j + \frac{dm}{d\tau}. \qquad (2\text{-}2)$$

Pentru bilanțul parțial al unui component oarecare i, se poate scrie ecuația:

$$\sum_{j=1}^{n'} G'_j C'_{ij} = \sum_{j=1}^{n''} G''_j C''_{ij} + \frac{\mathrm{d}(mC_i)}{\mathrm{d}\tau} - R_i. \qquad (2\text{-}3)$$

Relația (2-3) reprezintă ecuația bilanțului de materiale a unui proces chimic continuu, în regim nestaționar. Ecuația se poate aplica și proceselor semicontinue.

Exemple

1. Într-un vas de volum $V=2\mathrm{m}^3$, se alimentează în mod continuu două lichide. Primul, cu un debit $G_A=40$ l/min, care conține o substanță A, într-o concentrație C_A moli/l, iar al doilea, cu un debit $G_B=10$ l/min, care conține o substanță B, într-o concentrație C_B moli/l (fig. 2-1). După umplerea vasului, soluția formată se evacuează în mod continuu. La un moment inițial de regim staționar debitul lichidului B se întrerupe brusc iar debitul de ieșire se micșorează la 40 l/min. Cunoscînd că vasul se află sub agitare perfectă (concentrațiile sînt uniforme în tot volumul acestuia), să se determine timpul după care concentrația componentului B în vas scade la $\frac{1}{100}$ din valoarea sa inițială.

Rezolvare

În rezolvarea problemei se va ține seama că valcrile concentrațiilor soluției din vas, sînt egale cu cele din soluția evacuată (amestecarea fiind perfectă). Se introduc notațiile:

$C_{(\tau)}$ — concentrația substanței B la ieșirea din vas după întreruperea alimentării debitului G_B în moli/l;

C_0 — concentrația substanței B în momentul întreruperii debitului G_B, în moli/l;

G — debitul soluției evacuate din vas, în l/min;

τ_f — timpul după care concentrația lui B devine $\frac{C_0}{100}$;

$C_f=C_0/100$.

Ecuația de bilanț parțial a componentului B pentru unitatea de timp se obține aplicînd relația (2-3), în care $R_i=0$ (întrucît în vas nu au loc reacții chimice):

$$G_B C_B = G \cdot C_{(\tau)} + \frac{\mathrm{d}(C_{(\tau)} \cdot V)}{\mathrm{d}\tau} \qquad (2\text{-}4)$$

cantitatea alimentată	cantitatea evacuată	acumularea de substanță în vas

Scanned with OKEN Scanner

Întrerupînd alimentarea substanței B, $G_B=0$, deci ecuația (2-4) de bilanț devine:

$$V\frac{dC_{(\tau)}}{d\tau}=-GC_{(\tau)} \text{ sau } \frac{dC_{(\tau)}}{C_{(\tau)}}=-\frac{G}{V}d\tau. \qquad (2\text{-}5)$$

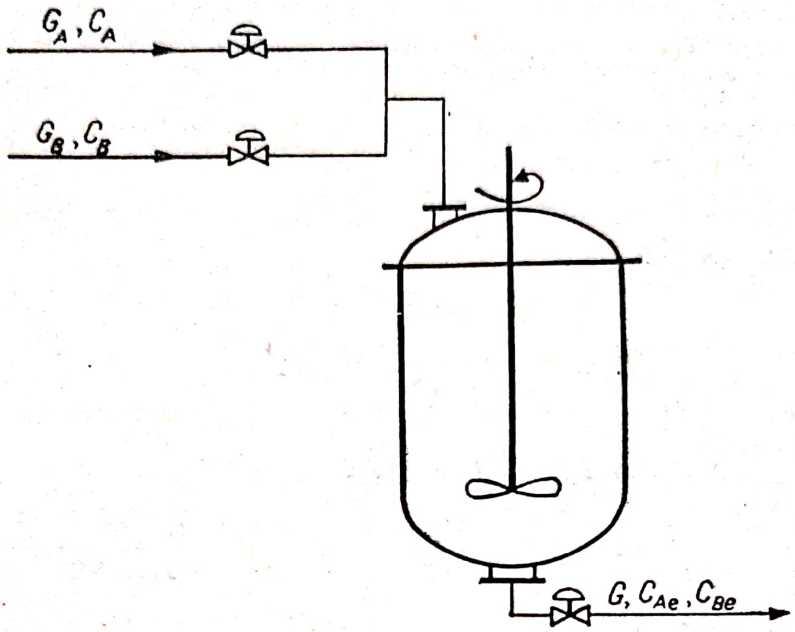


Fig. 2.1.

Relația (2-5), se integrează între momentele $\tau=0$ și $\tau=\tau_f$:

$$\int_0^{C_f}\frac{dC_{(\tau)}}{C_{(\tau)}}=-\frac{G}{V}\int_0^{\tau_f}d\tau; \quad \ln\frac{C_f}{C_0}=-\frac{G}{V}\cdot\tau_f$$

$$\tau_f=-\frac{V\cdot\ln C_f/C_0}{G} \qquad (2\text{-}6)$$

Înlocuind în relația (2-6):

$$V=2\,000\text{ l};\ G=40\text{ l/min}\ \text{și}\ \frac{C_f}{C_0}=\frac{1}{100}\ \text{se obține:}\ \tau_f=230{,}26\text{ min.}$$

2. Procesul tehnologic de cracare a hidrocarburilor constă în trecerea acestora în stare de vapori peste un strat catalitic, adus la temperatura de aproximativ 500°C. În timpul reacției de cracare, printre produși se formează și carbon solid (cocs), care se depune pe suprafața catalizatorului, micșorîndu-i activitatea. Considerînd un proces continuu în care:

— se supun cracării catalitice 750 kg/h amestec de hidrocarburi, care conține 30% C_6H_{14}; 40% C_7H_{16} și 30% C_8H_{18}.

— produsul rezultat din cracare constă dintr-un amestec de hidrocarburi, cu un conținut mediu de 83,9% carbon;

— masa stratului de catalizator este de 900 kg;

— conținutul inițial de cocs al catalizatorului este $C_0=0{,}1\%$;

— acumularea de hidrogen în stratul de catalizator este neglijabilă (cantitatea de hidrogen intrată în strat este egală cu cea ieșită), să se calculeze timpul de funcționare a instalației, în care conținutul de cocs al catalizatorului ajunge la 3%.

Scanned with OKEN Scanner

Rezolvare

Se introduc următoarele notații:

G_1, G_2, G_3 — debitele de alimentare cu C_6H_{14}, C_7H_{16} respectiv C_8H_{18}, în kg/h;
C_1, C_2, C_3 — conținutul în hidrogen al C_6H_{14}, C_7H_{16}, respectiv C_8H_{18}, în % de masă;
m — masa catalizatorului, în kg;
C — concentrația în cocs a catalizatorului;
G_e — debitul produșilor de cracare;
C_e — conținutul în carbon al produșilor de cracare;
τ — timpul.

Bilanțul global al procesului pentru unitatea de timp este:

$$G_1+G_2+G_3=m\frac{dC}{d\tau}+G_e. \tag{2-7}$$

Bilanțul hidrogenului:

$$G_1C_1+G_2C_2+G_3C_3=G_e(1-C_e). \tag{2-8}$$

Din ecuația (2-8), rezultă:

$$G_e=\frac{G_1C_1+G_2C_2+G_3C_3}{1-C_e}. \tag{2-9}$$

Conținutul în carbon al C_6H_{14}, C_7H_{16} și C_8H_{18}:

$$C_1=\frac{14}{6\cdot12+14}=0{,}163;\quad C_2=\frac{16}{7\cdot12+16}=0{,}16;\quad C_3=\frac{18}{8\cdot12+18}=0{,}158.$$

Debitele de alimentare:

$$G_1=0{,}3\cdot750=225\text{ kg/h};\quad G_2=0{,}4\cdot750=300\text{ kg/h};\quad G_3=0{,}3\cdot750=225\text{ kg/h}.$$

Înlocuind în relația (2-9), se obține:

$$G_e=\frac{225\cdot0{,}163+300\cdot0{,}16+225\cdot0{,}158}{1-0{,}839}=746{,}73\text{ kg/h}.$$

Din ecuația (2-7) se obține:

$$\frac{dC}{d\tau}=\frac{G_1+G_2+G_3-G_e}{m}$$

sau

$$\frac{dC}{d\tau}=3{,}63.10^{-3}\left[\frac{\text{kg cocs}}{\text{kg catalizator}}\cdot h^{-1}\right]$$

rezultă

$$\int_{C_0}^{C}dC=3{,}63\cdot10^{-3}\int_{0}^{\tau}d\tau,\text{ de unde }\tau=\frac{C-C_0}{3{,}63.10^{-3}}\text{ h}$$

Timpul obținerii unei concentrații de 3% ($C=0{,}03$) este

$$\tau=\frac{0{,}03-0{,}001}{3{,}63\cdot10^{-3}}\text{ h}=7{,}99\text{ h}.$$

3. Procedeul industrial de fabricare a acetanilidei utilizează drept materii prime anilină și acid acetic glacial. Procedeul este discontinuu și necesită ca amestecul de anilină și acid acetic să fie menținut sub agitare continuă, la 120°C. Pentru deplasarea echilibrului în sensul formării acetanilidei se elimină continuu apa formată, care la rîndul ei antrenează o parte din acidul acetic din masa de reacție. Admițînd că:

— se utilizează 930 kg anilină pe șarjă;

Scanned with OKEN Scanner

— apa se elimină instantaneu după formare, cu un debit de 6 kg/h și antrenează o cantitate echimolară de acid acetic;

— viteza de reacție este constantă,

se cere: 1) Compoziția amestecului din reactor după 6 ore de la pornirea reacției, considerînd că inițial s-a introdus cantitatea de acid acetic necesară consumării complete a celor 930 kg anilină și antrenării cu întreaga cantitate de apă care se formează. 2) Timpul după care conversia anilinei are valoarea 0,8.

Rezolvare

$$\underset{93}{C_6H_5—NH_2} + \underset{60}{CH_3COOH} \longrightarrow \underset{135}{C_6H_5NHCOCH_3} + \underset{18}{H_2O}$$

Se utilizează următoarele notații, pentru a desemna substanțele participante și cantitățile acestora, în kg:

a — anilină; b — acid acetic; c — acetanilidă; d — apa; τ — timpul în h.

Variabilele a, b, c, d, vor avea indicii i, c, r, e, după cum se referă la o cantitate intrată consumată, rămasă, respectiv evacuată din reactor.

Procesul care are loc, este reprezentat schematic în fig. 2.2.

În continuare, se scriu ecuațiile de bilanțuri parțiale[1] rezultînd un sistem de șapte ecuații cu șapte necunoscute (a_r, a_c, b_r, b_c, b_e, c_r, d_e):

$$\begin{cases} a_r = a_i - a_c \\ b_r = b_i - b_c - b_e \\ a_c = \dfrac{93}{60} b_c \\ b_c = 6 \dfrac{60}{18} \tau \\ c_r = a_e \dfrac{135}{93} \\ b_e = d_e \dfrac{60}{18} \\ d_e = 6\tau \end{cases}$$

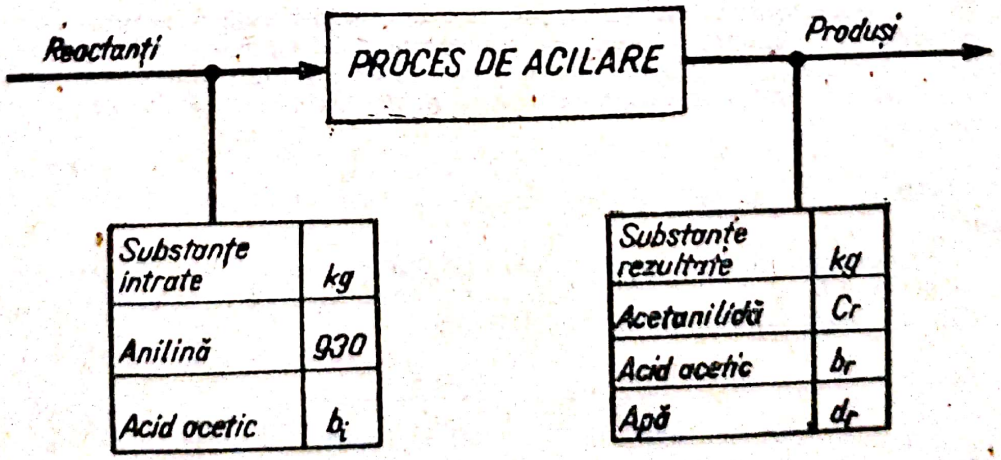


Fig. 2.2.

[1] Variabilele care intervin în ecuațiile de bilanț sînt funcții de timp (procesul se desfășoară în regim nestaționar).

Din datele problemei:

$$b_i = \frac{930}{93} \cdot 2 \cdot 60 = 1\,200 \text{ kg}$$

Compoziția amestecului din reactor, după un timp τ, este dată de relațiile:

$$x_1 = \frac{a_r}{a_r + b_r + c_r} \cdot 100\% \text{ anilină}$$

$$x_2 = \frac{b_r}{a_r + b_r + c_r} \cdot 100\% \text{ acid acetic} \qquad (2\text{-}11)$$

$$x_3 = \frac{c_r}{a_r + b_r + c_r} \cdot 100\% \text{ acetanilidă}$$

în care:

$$a_r = 930 - 31\tau$$

$$b_r = 1\,200 - 40\tau \qquad (2\text{-}12)$$

$$c_r = 45\tau$$

1) Înlocuind $\tau = 6$h, din relațiile (2-11) și (2-12) rezultă:

$$x_1 = 37{,}69\%;\ x_2 = 48{,}63\%;\ x_3 = 13{,}68\%$$

2) Din definiția conversiei, rezultă:

$$X = 1 - \frac{a_r}{a_i};\quad a_r = (1 - X)a_i$$

Înlocuind în prima din relațiile (2-12) $(1 - X)a_i = 930 - 31\tau$ rezultă:

$$\tau = \frac{930 - (1 - X)a_i}{31} = \frac{930 - 0{,}2 \cdot 930}{31} = 24 \text{ h}$$

4. Într-un rezervor de volum V_0 m³, plin cu o substanță lichidă A, se introduce un debit G_1 m³/s substanță B și simultan, din vas se evacuează un debit G_2 m³/s soluție rezultată. Presupunînd vasul sub agitare perfectă, să se deducă relația care exprimă evoluția în timp a concentrației substanței B. Densitățile substanțelor A și B, se consideră egale fiecare cu densitatea soluției rezultate.

Rezolvare

Notații:

C — concentrația, în % de masă, în compus B, a soluției rezultate în rezervor;
V — volumul ocupat cu lichid al rezervorului (este variabil în timp, întrucît $G_1 \neq G_2$);
Bilanț în component B, pe unitatea de timp:

$$\rho G_1 = \rho C G_2 + \frac{d(\rho \cdot V \cdot C)}{d\tau}.$$

Termenul ρ se simplifică, întrucît densitatea este constantă:

$$G_1 = CG_2 + C\frac{dV}{d\tau} + V\frac{dC}{d\tau} \qquad (2\text{-}13)$$

Scanned with OKEN Scanner

Variația volumului lichidului în unitatea de timp, este cauzată de diferența debitului de intrare și a celui de ieșire:

$$\frac{dV}{d\tau} = G_1 - G_2, \text{ cu condiția inițială: } \tau = 0,\ V = V_0$$

$$dV = (G_1 - G_2)d\tau \text{ sau } \int_{V_0}^{V} dV = (G_1 - G_2)\int_0^{\tau} d\tau$$

prin integrare, rezultă:

$$V = V_0 + (G_1 - G_2)\tau$$

Înlocuind variabila V în relația (2-13) și regrupînd expresia obținută, rezultă: $G_1(1-C) = [V_0 + (G_1 - G_2)\tau]\frac{dC}{d\tau}$

Separînd variabilele și integrînd, rezultă:

$$\int_0^C \frac{dC}{1-C} = \int_0^{\tau} \frac{G_1 d\tau}{V_0 + (G_1 - G_2)\tau}$$

$$\ln \frac{1}{1-C} = \frac{G_1}{G_1 - G_2} \ln \frac{V_0 + (G_1 - G_2)\tau}{V_0}$$

sau:

$$\frac{1}{1-C} = \left[\frac{V_0 + (G_1 - G_2)\tau}{V_0}\right]^{\frac{G_1}{G_1 - G_2}}$$

De unde, rezultă relația:

$$C = 1 - \left[\frac{V_0 + (G_1 - G_2)\tau}{V_0}\right]^{\frac{G_1}{G_2 - G_1}}.$$

5. În blazul unei coloane de rectificare se introduce, în vederea separării, o cantitate de 100 kg gudron, care conține 4% ulei ușor. În scopul obținerii unei purități acceptabile a uleiului, debitul distilatului se micșorează în timp, după legea $G_{(\tau)} = 100 - 0{,}5\ \tau$ ml/min (τ exprimîndu-se în minute). Să se determine timpul necesar separării prin rectificare a 90% din uleiul ușor conținut în gudron. (Se dă densitatea uleiului ușor: $\rho = 0{,}92$ g/ml).

Rezolvare

Cantitatea de ulei ușor conținută în gudron este: $0{,}04 \cdot 100 = 4$ kg, iar cantitatea de ulei ușor separat:

$$0{,}9 \cdot 4 = 3{,}6 \text{ kg.}$$

Debitul de distilat fiind variabil în timp, cantitatea de distilat care rezultă într-un timp τ, se obține prin integrarea debitului:

$$3{,}6 \cdot 10^3 = \rho \int_0^{\tau} (100 - 0{,}5\tau)d\tau; \quad \frac{3\,600}{\rho} = 100\tau - 0{,}25\tau^2$$

sau: $0{,}25\tau^2 - 100\tau + 3\,913 = 0$. Rezultă soluțiile: $\tau_1 = 356$ min și $\tau_2 = 43{,}96$ min.

Întrucît $G(\tau_1) < 0$, se alege soluția reală $\tau = 43{,}96$ min.

În regim staționar neexistînd acumulări, ecuația bilanțului de materiale se obține din relația (2-3) prin eliminarea termenilor care reprezintă acumularea de substanță:

$$\sum_{j=1}^{n'} G'_j C'_{ij} = \sum_{j=1}^{n''} G''_j C''_{ij} - R_i \qquad (2\text{-}14)$$

Exemple

1. Într-o instalație de cracare continuă în strat fluidizat, în care se prelucrează o cantitate de 2 000 kg/h butan, rezultă printre produsele de cracare 1 % cocs (care conține 95 % C și 5 % H_2); acesta se depune pe particulele de catalizator. În reactorul de regenerare, cocsul este îndepărtat prin ardere într-un curent gazos care conține 5 % O_2 și 95 % N_2. Să se întocmească bilanțul de materiale al regenerării catalizatorului, presupunînd că întreaga cantitate de cocs este arsă; 90 % din carbon se transformă în CO_2 și 10 % în CO.

Rezolvare

Cantitatea de cocs formată este: $0{,}01 \cdot 2\,000 = 20$ kg/h, din care: $0{,}95 \cdot 20 = 19$ kg/h carbon și $0{,}05 \cdot 20 = 1$ kg/h hidrogen.

Reacțiile care au loc:

$$C + O_2 \rightarrow CO_2$$

$$C + \tfrac{1}{2} O_2 \rightarrow CO$$

$$H_2 + \tfrac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O$$

Cantitățile de gaze formate:

$$\frac{0{,}9 \cdot 19 \cdot 44}{12} = 62{,}7 \text{ kg/h } CO_2$$

$$\frac{0{,}1 \cdot 19 \cdot 28}{12} = 4{,}43 \text{ kg/h CO}$$

$$\frac{1 \cdot 18}{2} = 9 \text{ kg/h } H_2$$

Cantitatea de oxigen consumat:

$$\frac{0{,}9 \cdot 19 \cdot 32}{12} + \frac{0{,}1 \cdot 19 \cdot 16}{12} + \frac{1 \cdot 16}{2} = 56{,}13 \text{ kg/h } O_2$$

Cantitatea de gaz necesară:

$$\frac{56{,}13 \cdot 100}{5} = 1\,122{,}6 \text{ kg/h.}$$

Cantitatea de azot rezultată:

$$1\,122{,}6 - 56{,}13 = 1\,066{,}47 \text{ kg/h.}$$

Scanned with OKEN Scanner

Bilanțul se reprezintă sintetic, în tabelul de mai jos:

Substanțe intrate	kg/h	Substanțe ieșite	kg/h
Oxigen	56,13	Bioxid de carbon	62,7
Azot	1 066,47	Oxid de carbon	4,43
Carbon	19	Apă	9
Hidrogen	1	Azot	1 066,47
Total	1 142,6	Total	1 142,6

2. Să se stabilească bilanțul de materiale al unei coloane de sinteză a amoniacului, cu o producție de 400 tone/zi NH_3, care funcționează la 350 at și 477°C.

Materia primă constă dintr-un amestec cu următoarea compoziție volumetrică: 2,6% NH_3, 2% gaze inerte și 95,4% amestec H_2 și N_2 aflate în raport molar 3 : 1. În coloană are loc conversia azotului în amoniac egală cu 60% din valoarea conversiei la echilibru. Se dă dependența de temperatură a constantei de echilibru:

$$\log K_p = \frac{2\,074{,}8}{T} - 2{,}4943 \log T - 2{,}68 \cdot 10^{-3} T + 1{,}85 \cdot 10^{-6} T^2 + 4{,}473$$

$$\left(\text{în care: } K_p = p_{NH_3} \Big/ \sqrt{p_H^3 \cdot p_{N_2}}\right)$$

Rezolvare

Se va urma schema de rezolvare, dată mai jos:

A) calculul valorii constantei de echilibru K_p, în condițiile de lucru

↓

B) Exprimarea fracțiilor molare din amestecul la echilibru, în funcție de conversie

↓

C) Exprimarea constantei de echilibru în funcție de conversie (prin intermediul fracțiilor molare)

↓

D) Calculul conversiei la echilibru din ecuația obținută la punctul *C*) și a conversiei în instalație

↓

E) Calculul bilanțului de materiale propriu-zis, al instalației

Se introduc notațiile:

G_i — debitul de amestec gazos necesar alimentării în instalație pentru a se obține producția cerută de amoniac;
G_f — debitul de amestec gazos, la ieșirea din instalație;
X_e — conversia la echilibru;
x_A — fracția molară a componentului A;
p_A — presiunea parțială a componentului A;
p — presiunea de lucru.

Scanned with OKEN Scanner

A) $\log K_p = \frac{2\,074{,}8}{750} - 2{,}4943 \cdot \log 750 - 2{,}68 \cdot 10^{-6} \cdot 750 + 1{,}85 \cdot 10^{-6} \cdot 750^2 + 4{,}473 =$

$= -1{,}838,$

de unde $K_p = \frac{1}{68{,}83}$

B) Pornindu-se de la 1 mol N_2 și 3 moli H_2 compoziția rezultată la echilibru va fi:

$$N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$$

$$1 - X_e \quad 3(1 - X_e) \quad 2X_e$$

Compoziția amestecului la echilibru, rezultat din 100 moli alimentați:

Component	Cantitate alimentată moli	Cantitatea la echilibru moli	Fracții molare la ebhilibru
Gaz inert	2	2	$2/(100-47{,}7\,X_e)$
Azot	23,85	$23{,}85(1-X_e)$	$\frac{23{,}85(1-X_e)}{100-47{,}7\,X_e}$
Hidrogen	71,55	$71{,}55(1-X_e)$	$\frac{71{,}55(1-X_e)}{100-47{,}7\,X_e}$
Amoniac	2,6	$2{,}6+2 \cdot 23{,}85\,X_e$	$\frac{2{,}6+47{,}7\,X_e}{100-47{,}7\,X_e}$
Total	100 moli	$100-47{,}7\,X_e$ moli	1

C) Presiunile parțiale la echilibru:

$$p_{NH_3} = x_{NH_3} \cdot p = \frac{2{,}6+47{,}7\,X_e}{100-47{,}7\,X_e} \cdot p$$

$$p_{N_2} = x_{N_2} \cdot p = \frac{23{,}85(1-X_e)}{100-47{,}7\,X_e} \cdot p$$

$$p_{H_2} = x_{H_2} \cdot p = \frac{71{,}55(1-X_e)}{100-47{,}7\,X_e} \cdot p$$

Înlocuind în expresia constantei de echilibru:

$$K_p = \frac{p_{NH_3}}{p_{N_2}^{1/2} \cdot p_{H_2}^{3/2}} = \frac{\frac{2{,}6+47{,}7\,X_e}{100-47{,}7\,X_e} \cdot p}{\left[\frac{23{,}85(1-X_e)}{100-47{,}7\,X_e} \cdot p\right]^{1/2} \left[\frac{71{,}55(1-X_e)}{100-47{,}7\,X_e} \cdot p\right]^{3/2}}$$

După simplificări, rezultă relația:

$$p \cdot K_p = \frac{260+4\,645{,}98\,X_e - 2\,275{,}29\,X_e^2}{(1-X_e)^2}$$

D) Înlocuind în ecuația anterioară $p=350$ at,

$K_p = \frac{1}{68{,}83}$ și rezolvînd ecuația obținută, rezultă $X_e \approx 0{,}61$

Conversia instalației: $X = 0{,}6\,X_e = 0{,}366.$

E) Din 100 moli amestec de alimentare rezultă conform rezultatelor de la punctul *B*

$$23{,}85(1-X)=23{,}85(1-0{,}366)=15{,}12 \text{ moli } N_2,$$

$$71{,}55(1-X)=71{,}55(1-0{,}366)=45{,}36 \text{ moli } H_2;$$

$$2{,}6+47{,}7\,X=20{,}06 \text{ moli } NH_3;$$

şi 2 moli gaze inerte.

Compoziţia amestecului rezultat (fracţii molare):

$$x_{N_2}=\frac{15{,}12}{82{,}54}=0{,}1832; \quad x_{H_2}=\frac{45{,}36}{82{,}54}=0{,}5495,$$

$$x_{NH_3}=\frac{20{,}06}{82{,}54}=0{,}243; \quad x_{inert}=0{,}02423.$$

Producţia zilnică de NH_3=23 529,4 kmoli.

Întrucît $G_f \cdot x_{NH_3}$=23 529,4

$$G_f=\frac{23\,529{,}5}{0{,}243}=96\,828{,}806 \text{ kmoli/zi.}$$

Debitul iniţial de amestec gazos se va deduce din aceea că din 100 kmoli amestec de alimentare rezultă $100-47{,}7 \cdot X$ kmoli=$100-47{,}7 \cdot 0{,}366$=82,54 kmoli.

Prin urmare, $G_i=\frac{100 \cdot G_f}{82{,}54}=117\,311{,}36$ kmoli/zi.

Bilanţul zilnic, pe componente va fi:

Component	Cantitate intrată		Cantitate ieşită	
	kmoli	kg	kmoli	kg
Amoniac	3 050,09	51 851,53	23 529,4	400 000
Azot	27 978,76	783 405,26	17 739,037	496 693,77
Hidrogen	83 936,28	167 872,56	53 212,438	106 424,87
Gaz inert (Argon)	2 346,23	93 849	2 346,23	93 849
Total	117 311,36	1 096 978,3	≈96 828,806	≈1 096 978,3

2.2. BILANŢUL TERMIC

Cunoaşterea cantităţii de căldură schimbată de diferite sisteme cu mediul înconjurător în timpul proceselor fizico-chimice este de o importanţă tehnică deosebită.

În cazul proceselor care decurg la volum constant, această cantitate de căldură este egală cu variaţia energiei interne a sistemului ($Q=\Delta U$), iar în cazul proceselor care decurg la presiune constantă este egală cu variaţia entalpiei sistemului ($Q=\Delta H$).

Întrucît în practică majoritatea proceselor se conduc la presiune constantă, cantităţile de căldură se deduc de obicei din variaţia entalpiei sistemelor.

Scanned with OKEN Scanner

Dacă un corp de masă m își modifică temperatura de la t_1 la t_2, cantitatea de căldură acumulată de acesta este:

$$Q=\Delta H=\int_{t_1}^{t_2} mc_p\,dt=m\int_{t_1}^{t_2} c_p\,dt \tag{2-15}$$

în care c_p este *căldura specifică* în J/kg·grd (sau cal/kg·grd.): În cazul în care m este exprimat în moli, în locul căldurii specifice c_p, se folosește *capacitatea calorică molară* C_p (căldura molară), exprimată în J/mol·grd (sau cal/mol·grd).

Capacitatea calorică molară a unei substanțe poate fi calculată cunoscînd căldura specifică a acesteia:

$$C_p=M\cdot c_p \tag{2-16}$$

(M=masa moleculară).

Căldura specifică variază cu temperatura după legea

$$c_p=\alpha+\beta t+\gamma t^2. \tag{2-17}$$

În cazurile practice se utilizează valoarea medie (c_p) a acesteia, pe intervalul de temperatură de lucru:

$$\bar{c}_p=\frac{1}{t_2-t_1}\int_{t_1}^{t_2} c_p\,dt=\alpha+\frac{\beta}{2}(t_1+t_2)+\frac{\gamma}{3}(t_1^2+t_1t_2+t_2^2) \tag{2-18}$$

Practic formula (2-15) se utilizează deci, sub forma:

$$Q=m\int_{t_1}^{t_2} c_p\,dt=m\bar{c}_p(t_2-t_1). \tag{2-19}$$

În majoritatea cazurilor, calculele tehnice nu se referă la substanțe pure, ci la amestecurile acestora. Pentru a calcula căldura specifică a amestecurilor, se utilizează de obicei regula aditivității.

Căldura specifică a amestecurilor solide, poate fi bine exprimată prin relația:

$$c_p=\Sigma z_i c_{pi}, \tag{2-20}$$

în care z_i este compoziția amestecului în compus i, iar c_{pi}, căldura specifică a compusului i. (O formulă de același tip, poate fi utilizată și pentru calculul capacității calorice molare a unui amestec de solide).

Exemple

1. Să se calculeze căldura specifică medie și căldura molară medie a calcopiritei ($CuFeS_2$) pe intervalul 20—45°C, cunoscînd căldurile atomice ale elementelor componente (cal/atom-g · grd):

$C_{Cu}=5{,}44+0{,}001462\,T$; $C_{Fe}=4{,}13+0{,}00638\,T$; $C_S=3{,}63+0{,}0064\,T$

Scanned with OKEN Scanner

Rezolvare

Se calculează căldurile atomice medii pe intervalul 20—45°C (293—318°K) [relația (2-18)]:

$$\overline{C}_{Cu}=5{,}44+\frac{0{,}001462}{2}(293+318)=5{,}886 \text{ cal/atom-g} \cdot \text{grd}$$

$$\overline{C}_{Fe}=4{,}13+\frac{0{,}00638}{2}(293+318)=6{,}079 \text{ cal/atom-g.grd}$$

$$\overline{C}_{S}=3{,}63+\frac{0{,}0064}{2}(293+318)=5{,}585 \text{ cal/atom-g} \cdot \text{grd}$$

Întrucît 1 mol de calcopirită conține 1 atom-g · Cu, 1 at g Fe și 2 atom-g S:

$$\overline{C}_{CuFeS_2}=\overline{C}_{Cu}+\overline{C}_{Fe}+2\overline{C}_{S}=23{,}135\ \frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot \text{grd}}=96{,}704\ \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{grd}}$$

căldura specifică medie a $CuFeS_2$ este [relația (2-16)]:

$$\overline{c}_p=\frac{\overline{C}_{CuFeS_2}}{M_{CuFeS_2}}=\frac{96{,}704}{183{,}5}=0{,}53\ \frac{\text{J}}{\text{g} \cdot \text{grd}}$$

2. Să se calculeze căldura specifică medie a unui aliaj cu compoziția 32% Pb, 15,5% Sn și 52,5% Bi. Se dau căldurile specifice medii ale componentelor aliajului (J/kg · grd): $\overline{c}_{Pb}=124$; $\overline{c}_{Sn}=208$; $c_{Bi}=127$.

Rezolvare

$$\overline{c}=0{,}32 \cdot 124+0{,}155 \cdot 208+0{,}525 \cdot 127=138{,}595\ \frac{\text{J}}{\text{kg} \cdot \text{grd}}=33{,}16 \text{ cal/kg} \cdot \text{grd}.$$

Căldura specifică a soluțiilor lichide, pentru concentrații nu prea ridicate (pînă la 40—50%) poate fi calculată, cînd nu se dispune de date experimentale, prin regula aditivității [relația(2-20)]

Exemplu

Cunoscînd căldura specifică a apei la 15°C $c_{H_2O}=1$ cal/g · grd și cea a clorurii de potasiu, $c_{KCl}=0{,}16$ cal/g.grd, să se calculeze căldura specifică medie a unei soluții apoase 15% de clorură de potasiu.

Rezolvare

Se aplică relația (2-20):

$$\overline{c}=0{,}15 \cdot 0{,}16+0{,}85 \cdot 1=0{,}874 \text{ cal/g} \cdot \text{grd}$$

Căldura specifică a amestecurilor de gaze se calculează din relația:

$$\overline{C}_p=\Sigma x_i C_{pi}, \qquad (2\text{-}21)$$

în care:

$\overline{C}_p$ — este capacitatea calorică molară medie a amestecului, în cal/mol · grd;

C_{pi} = capacitatea calorică molară a componentului i;

x_i — fracția molară a componentului i.

Pentru gaze, este important să se deosebească căldurile specifice la presiune constantă c_p de cele la volum constant c_v, întrucît valorile lor diferă în mod apreciabil.

Scanned with OKEN Scanner

Diferența dintre capacitățile calorice molare C_p și C_v este egală cu constanta gazelor:

$$C_p - C_v = R.$$

Exemplu

Să se calculeze căldura molară medie pe intervalul 27—127°C a unui amestec gazos (c.n.), avînd compoziția volumetrică 60% H_2, 20% N_2, 16% CH_4 și 4% C_2H_4.

Se dau căldurile molare ale componentelor (cal/mol · grad):

$$CH_4 \quad C_{p1} = 3{,}422 + 17{,}845 \cdot 10^{-3} T - 4{,}165 \cdot 10^{-6} T^2;$$

$$C_2H_4 \quad C_{p2} = 2{,}706 + 29{,}16 \cdot 10^{-3} T - 9{,}059 \cdot 10^{-6} T^2;$$

$$N_2 \quad C_{p3} = 6{,}3 + 1{,}82 \cdot 10^{-3} T - 0{,}345 \cdot 10^{-6} T^2;$$

$$H_2 \quad C_{p4} = 6{,}88 + 0{,}066 \cdot 10^{-3} T + 2{,}79 \cdot 10^{-7} T^2.$$

Rezolvare

Se calculează căldurile molare medii ale componentelor amestecului, pe intervalul 27—127°C (cal/mol · grad). Aplicînd relația (2-18), rezultă:

$$\overline{C}_{p_1} = 9{,}15; \quad \overline{C}_{p_2} = 11{,}8; \quad \overline{C}_{p_3} = 6{,}94; \quad \overline{C}_{p_4} = 6{,}87.$$

Fracțiile molare ale componenților amestecului gazos:

$$x_{CH_4} = 0{,}16; \quad x_{C_2H_4} = 0{,}04; \quad x_{N_2} = 0{,}2; \quad x_{H_2} = 0{,}6.$$

Aplicînd relația (2-21), rezultă căldura molară medie a amestecului:

$$\overline{C}_p = 0{,}16 \cdot 9{,}15 + 0{,}04 \cdot 11{,}8 + 0{,}2 \cdot 6{,}94 + 0{,}6 \cdot 6{,}87 = 7{,}446 \text{ cal/mol} \cdot \text{grd.}$$

Pentru a calcula căldura specifică medie trebuie să se calculeze și masa moleculară medie a amestecului [v. relația (1-27)]:

$$\overline{M} = 0{,}16 \cdot 16 + 0{,}04 \cdot 28 + 0{,}2 \cdot 28 + 0{,}6 \cdot 2 = 10{,}48 \text{ g/mol}$$

căldura specifică a amestecului:

$$\bar{c}_p = \frac{7{,}446}{10{,}48} = 0{,}71 \text{ cal/g} \cdot \text{grd.}$$

2.2.2. CĂLDURI DE TRANSFORMARE

Orice transformare fizică sau chimică a substanțelor este însoțită de o degajare sau o absorbție de căldură. De aceea, în calculele tehnice este necesar să se cunoască efectele termine ale transformărilor fizico-chimice. Aceste date se găsesc de obicei în literatura de specialitate sub formă de tabele. În calculele tehno-chimice, intervin cel mai frecvent următoarele călduri de transformare: a) căldura de reacție (v. cap. 1.8); b) căldura de vaporizare; c) căldura de topire; d) căldura de dizolvare (v. cap. 1.5).

Căldura de vaporizare r_v reprezintă cantitatea de căldură necesară pentru a transforma în stare de vapori, unitatea de masă de lichid, aflat la temperatură constantă. Căldura de vaporizare este dependentă de temperatură și presiune.

Scanned with OKEN Scanner

Pentru deducerea acesteia există o serie de formule empirice, diagrame şi tabele.

Căldura de topire r_t este cantitatea de căldură necesară pentru transformarea unei unităţi de masă de corp solid în stare lichidă. Pentru calculele tehnice, valorile acestor mărimi se iau de obicei din tabele întocmite cu date stabilite experimental.

Exemplu

Să se calculeze cantitatea de căldură necesară pentru a transforma 2 kg gheaţă de la temperatura de —10°C, în vapori, la 100°C şi presiunea de 760 mm Hg. Se dau: căldura specifică medie a gheţii între —10° şi 0°C: $\bar{c}_{pS}=0{,}5$ cal/g.grd; căldura specifică a apei $c_{pL}=1$ cal/g · grd; căldura de topire a gheţii: $r_t=1{,}437$ kcal/mol căldura de vaporizare a apei: $r_v=539{,}5$ cal/g.

Rezolvare

Cantitatea totală de căldură, Q, va fi formată din:

a) cantitatea de căldură necesară încălzirii gheţii de la —10°C la 0°C: $Q_1=2\,000 \cdot 0{,}5 \cdot 10=10\,000$ cal=10 kcal,

b) cantitatea de căldură necesară topirii (la 0°C):

$$Q_2=\frac{2\,000}{18} \cdot 1\,437=159\,666 \text{ cal}=159{,}666 \text{ kcal},$$

c) cantitatea de căldură necesară încălzirii apei de la 0°C la 100°C:

$$Q_3=2\,000 \cdot 1 \cdot 100=200\,000 \text{ cal}=200 \text{ kcal}.$$

d) cantitatea de căldură necesară evaporării apei:

$$Q_4=2\,000 \cdot 539{,}5 \text{ cal}=1\,079 \text{ kcal}.$$

În consecinţă: $Q=Q_1+Q_2+Q_3+Q_4=1\,448{,}666$ kcal.

2.2.3. STABILIREA BILANŢURILOR TERMICE

Bilanţul termic reprezintă o particularizare a principiului conservării energiei, la un proces fizico-chimic, pentru cazul în care variaţia tuturor formelor de energie, în afara celei calorice, este nulă.

Aplicînd acest principiu unui sistem dat (aparat, instalaţie etc.) se poate scrie relaţia:

$$Q_i+Q_e=Q_s+Q_r \qquad (2\text{-}22)$$

în care sînt utilizaţi indicii i, e, s, r, pentru a defini cantităţile de căldură intrate, existente, ieşite şi respectiv rămase în sistem.

În categoria căldurilor intrate se întîlnesc de obicei: a) cantitatea de căldură a produselor care intră în sistem; b) căldura transformărilor fizico-chimice exoterme care au loc în sistem; c) căldura primită de la mediul exterior. La capitolul călduri ieşite: a) căldura care iese din sistem cu produsele reacţiei; b) căldura transformărilor fizico-chimice endoterme care au loc în sistem; c) căldura cedată mediului exterior.

Scanned with OKEN Scanner

Exemple

1. În fierbătorul unei coloane de rectificare (fig. 2-3) se evaporă un debit de 2,5 kmoli/h amestec de *n*-pentan și *n*-hexan (având fracția molară a pentanului $x_1=0,95$), aflat la temperatura de fierbere. Vaporii rezultați sînt condensați într-un condensator alimentat cu apă la 18°C. Cunoscînd că temperatura de ieșire a apei din condensator este 48°C și că aburul cedează numai căldura de vaporizare (rezultînd apă la 100°C) să se calculeze debitul de abur saturant la 100°C și debitul de apă de răcire necesar.

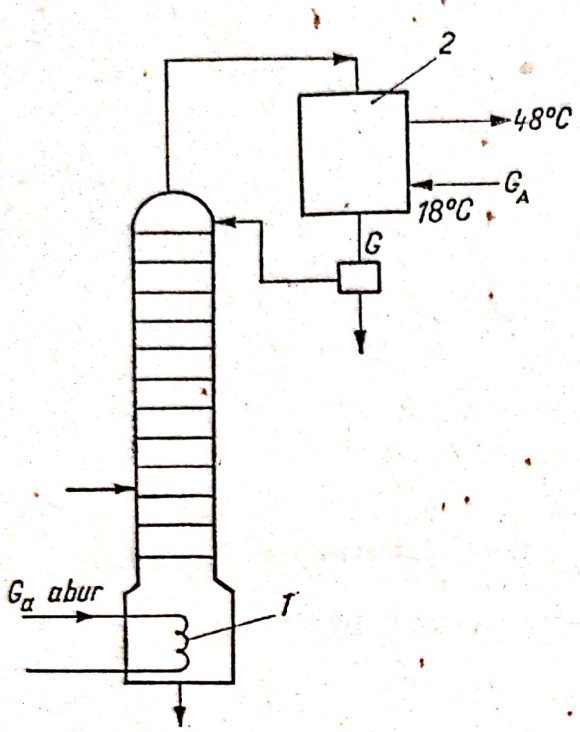


Fig. 2.3. Coloană de rectificare:
1 — fierbător; *2* — condensator.

Se dau: căldura de evaporare a apei: $r_a=539$ kcal/kg; căldurile de evaporare ale *n*-pentanului și *n*-hexanului: $r_p=6,16$ kcal/mol, respectiv $r_h=6,89$ kcal/mol; căldura specifică a apei $c_p=1$ cal/g.grd;

Rezolvare

Debitul de *n*-pentan evaporat:

$G_1=0,95\cdot 2,5=2,375$ kmoli/h;

Căldura necesară vaporizării:

$Q_1=2\,375\cdot 6,16$ kcal/h$=14\,630$ kcal/h.

Debitul de *n*-hexan și căldura necesară vaporizării:

$G_2=0,05\cdot 2,5=0,125$ kmoli/h;

$Q_2=125\cdot 6,89=861,25$ kcal/h.

Cantitatea de căldură totală, consumată la evaporare:

$Q=Q_1+Q_2=15\,491,25$ kcal/h.

Debitul de abur necesar:

$$G_a=\frac{Q}{r_a}=\frac{15491,25}{539}=28,74 \text{ kg/h.}$$

Cantitatea de căldură cedată în condensator este egală cu cea consumată la evaporare (Q).
Debitul de apă de răcire necesar ($c_p=1$ kcal/kg.grd):

$$G_A=\frac{15\,491,25}{1\cdot(48-18)}=516,375 \text{ kg/h.}$$

2. Pentru obținerea azotatului de amoniu, se tratează acid azotic cu amoniac gazos. Reacția fiind exotermă, pentru recuperarea căldurii se utilizează un reactor astfel construit, încît o parte din căldura generată în reacție să fie utilizată pentru a concentra soluția de azotat de amoniu rezultată, prin evaporare. În acest scop, soluția de azotat de amoniu formată circulă în contracurent cu reactanții prin exteriorul reactorului propriu-zis (fig. 2.4). Procedeul este continuu. Acidul azotic este alimentat sub formă de soluție apoasă de concentrație 60%, la 60°C, iar amoniacul în stare gazoasă, la 15°C. Se consideră că soluția de azotat de amoniu este evacuată din reactor la 100°C, iar pierderile de căldură în mediul exterior de 5%. Transformarea reactanților în produși are loc cu randamentul cantitativ (100%).

Se cere:

1) Să se scrie ecuațiile bilanțurilor de masă și căldură.

2) Calculul consumului de reactanți necesari obținerii unei tone de NH_4NO_3 pe oră, debitul de apă evaporată și concentrația soluției finale. În calcule se vor utiliza următoarele valori ale

Scanned with OKEN Scanner

constantelor fizice: a) călduri specifice (kcal/kg · grd): amoniac $c_1=0,5$; soluția de HNO_3 60%, $c_2=0,65$; soluția de NH_4NO_3, $c_3=0,67$; apa, $c_4=1$; b) căldura de evaporare a apei, $r=539$ kcal/kg; c) căldura de reacție, $\Delta H=20$ kcal/mol.

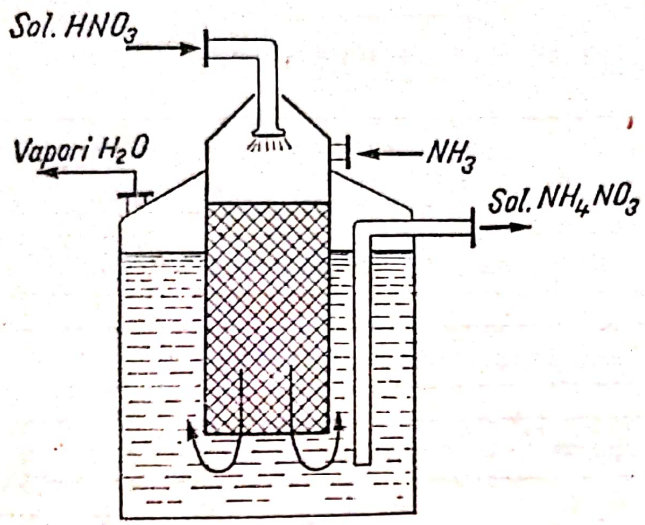


Fig. 2.4.

Rezolvare

Ecuația reacției chimice care are loc:

$$HNO_3+NH_3\rightarrow NH_4NO_3$$

Procesul fizico-chimic din reactor este reprezentat schematic în fig. 2.5.

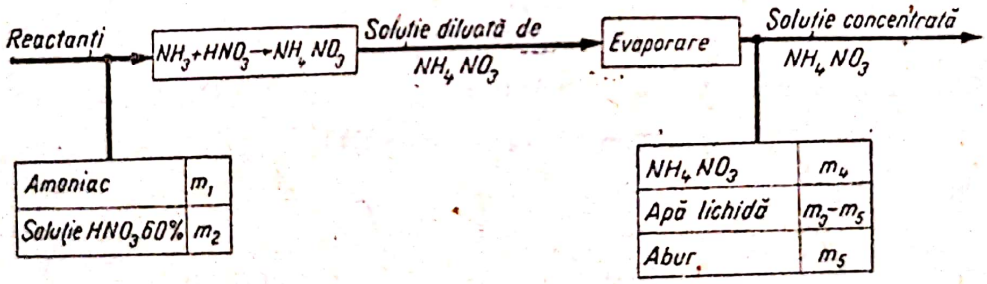


Fig. 2.5.

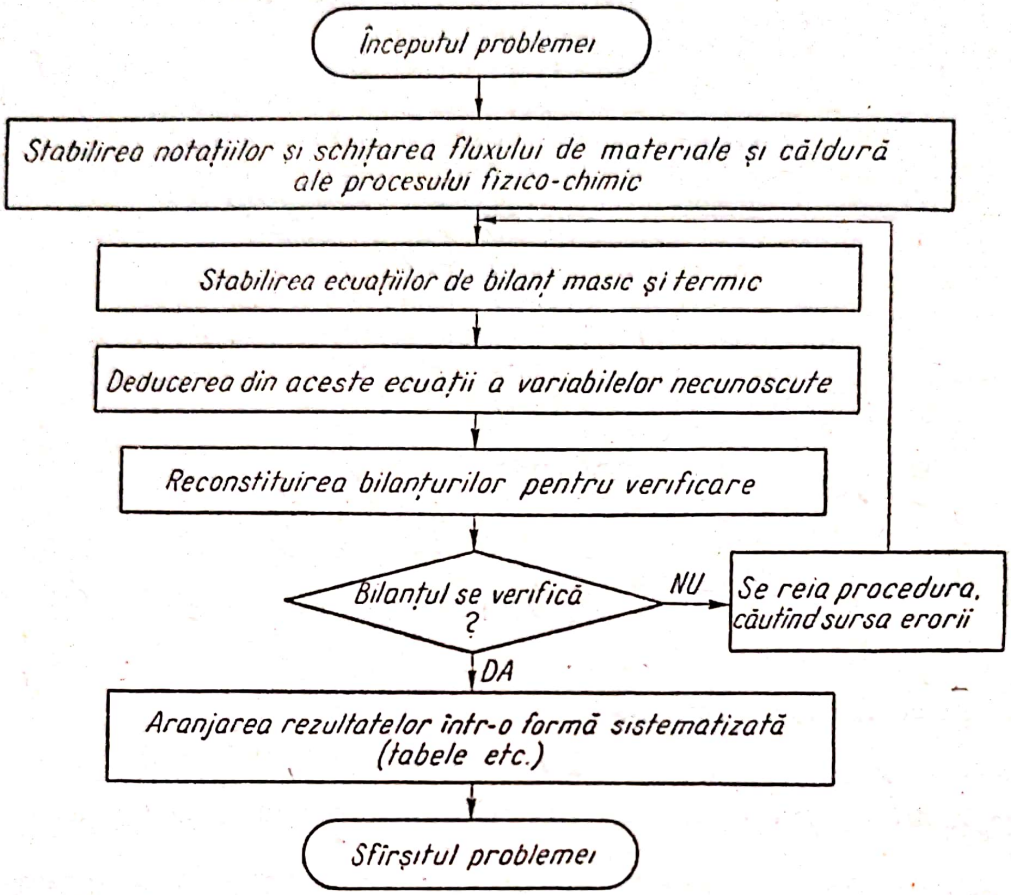
Se utilizează următoarele notații:

m_1 — cantitatea de NH_3 alimentat (la temperatura t_1);
m_2 — cantitatea de soluție 60% HNO_3, alimentată (la temperatura t_2);
m_3 — cantitatea de apă conținută în soluția de acid azotic;
m_4 — cantitatea de NH_4NO_3 rezultat;
m_5 — cantitatea de apă evaporată;
q_1 — cantitatea de căldură adusă în reactor de către amoniacul alimentat;
q_2 — cantitatea de căldură intrată în reactor cu acidul azotic 60% HNO_3;
q_3 — căldura generată în reacție;
q_4 — căldura consumată pentru evaporarea apei;
q_5 — căldura evacuată cu soluția de NH_4NO_3;
q_6 — pierderea de căldură în exterior.

Cantitățile de substanță implicate în proces, se vor exprima în kg/h, iar cantitățile de căldură în kcal/h.

Masele moleculare: $M_{NH_3}=17$; $M_{HNO_3}=63$; $M_{NH_4NO_3}=80$.

Problema presupune un bilanţ termic şi unul de masă. În general schema logică de rezolvare a unor astfel de probleme este de forma următoare:



1) Bilanţul de masă, este dat de ecuaţiile:

$$m_1+m_2=m_3+m_4 \text{ (bilanţ global)}$$

$$\left.\begin{aligned} m_3&=\frac{40}{100}\,m_2\\ m_2&=\frac{100}{60}\cdot\frac{63}{80}\,m_4\\ m_1&=\frac{17}{80}\,m_4 \end{aligned}\right\} \text{ bilanţuri parţiale} \qquad (2\text{-}23)$$

iar bilanţul termic:

$$\begin{aligned} &\text{(a)}\ q_1+q_2+q_3=q_4+q_5+q_6\\ &\text{(b)}\ q_1=m_1c_1t_1\\ &\text{(c)}\ q_2=m_2c_2t_2\\ &\text{(d)}\ q_3=\frac{m_4}{80}(\Delta H)\cdot 10^3 \qquad (2\text{-}24)\\ &\text{(e)}\ q_4=m_5(r+c_4\cdot 100)\\ &\text{(f)}\ q_5=m_4+(m_3-m_5)\cdot c_3\cdot 100\\ &\text{(g)}\ q_6=0{,}05(q_1+q_2+q_3) \end{aligned}$$

Scanned with OKEN Scanner

2) Consumurile de reactanți se deduc din ecuațiile (2-23), înlocuind $m_4=1\,000$ kg/h; $m_1=212{,}5$ kg/h NH_3, $m_2=1\,312{,}5$ kg/h acid azotic 60% HNO_3; $m_3=525$ kg/h apă.

Rezultatele obținute verifică ecuația de bilanț global. Pentru a determina cantitatea de apă evaporată, se rezolvă sistemul format din ecuațiile (2-24), în raport cu necunoscutele m_5, q_1, $q_2 \ldots q_6$. Rezultă, astfel:

$$m_5=\frac{0{,}95m_1C_1t_1+m_2C_2t_2+\frac{m_4}{80}(\Delta H)\cdot 10^3-(m_3+m_4)C_3\cdot 100}{r+100(C_4-C_3)}$$

Înlocuind valorile numerice, se obține:

$$m_4=324{,}24 \text{ kg/h abur}\cdot$$

Concentrația soluției finale de NH_4NO_3 rezultă:

$$\frac{m_4}{m_3+m_4-m_5}=100=83{,}3\,\%.$$

3. PROBLEME DE TEHNOLOGIE CHIMICĂ ANORGANICĂ

3.1. APLICAȚII DE CALCUL PRIVIND PURIFICAREA ȘI DEDURIZAREA APEI

Sursele de apă potabilă sau industrială sînt de obicei apele curgătoare, lacurile și apele freatice. Aceste ape primare conțin atît substanțe solubile (anorganice și organice) cît și suspensii. Operațiile de purificare includ: decantarea (cu sau fără coagulanți), filtrarea, dezinfectarea, dedurizarea și demineralizarea; atunci cînd decantarea are loc în prezența coagulanților se pot îndepărta și substanțele aflate în stare coloidală. Eficiența operațiilor de îndepărtare a suspensiilor se verifică prin determinarea conținutului acestora pe probe medii reprezentative.

Exemplu

S-au filtrat 250 ml apă printr-un creuzet filtrant, avînd masa egală cu 12,7245 g; după filtrare, creuzetul a fost uscat în etuvă, la 105°C, pînă ce masa acestuia a devenit constantă (13,0235 g). Să se stabilească conținutul total în suspensii al apei analizate.

Rezolvare

$\Delta m = 13{,}0235 - 12{,}7425 = 0{,}2810$ g suspensii uscate; $0{,}2810 \cdot \frac{1\,000}{250} = 1{,}124$ g/l

Conținutul în suspensii determinat (1 124 mg/l) depășește limita admisibilă (30 mg/l) pentru apele reziduale care pot fi evacuate în rîuri.

După cum se știe, prezența ionilor de calciu și magneziu în apă îi conferă acesteia duritate, măsurată în grade de duritate; de obicei, un grad de duritate corespunde la o cantitate de ioni de calciu și/sau magneziu echivalentă cu 10 mg CaO/l apă. Desigur, limita maximă a durității apei este legată de solubilitatea sărurilor respective, la o anumită temperatură.

Exemplu

O cantitate de 1 g $CaCO_3$, fin mojorat, se agită cu 1 l apă distilată, la 25°C, apoi suspensia se filtrează. Care este duritatea apei filtrate? (Se dă solubilitatea $CaCO_3$ la 25°C, $S = 1{,}4 \cdot 10^{-2}$ g/l).

Scanned with OKEN Scanner

Rezolvare

$M_{CaCO_3} = 100 \quad \frac{1,4 \cdot 10^{-2}}{100} = 1,4 \cdot 10^{-4}$ moli $CaCO_3 \ldots 1,4 \cdot 10^{-4}$ moli CaO

$M_{CaO} = 56 \quad m_{CaO} = 1,4 \cdot 10^{-4} \cdot 56 \cdot 10^3 = 7,84$ mg CaO

10 mg CO ... 1° duritate

7,84 mg CaO ... x $\qquad x = 0,784°$ duritate

Așa cum se știe, *duritatea temporară* a apei este conferită de prezența bicarbonaților de calciu și magneziu, solubilizați; la încălzire, aceștia se descompun trecînd în carbonați neutri care se depun în cvasitotalitate, deoarece solubilitatea acestora din urmă este neglijabilă. Duritatea temporară se determină prin titrare cu acid clorhidric în prezență de metiloranj drept indicator.

Exemplu

Un volum de 100 ml apă dură au fost titrați cu 15 ml soluție HCl 0,1 n. Să se determine duritatea temporară a apei respective.

Rezolvare

Notînd cu Me=Ca,Mg reacția care are loc este:

$$Me(HCO_3)_2 + 2HCl \rightarrow MeCl_2 + 2CO_2 + 2H_2O$$

$\frac{15 \cdot 0,1}{1\,000} = 1,5 \cdot 10^{-3}$ moli HCl ... $\frac{1,5 \cdot 10^{-3}}{2}$ moli CaO;

$$m_{CaO} = \frac{1,5}{2} \cdot 10^{-3} \cdot 56 \cdot 10^3 = 42 \text{ mg CaO}$$

Într-un litru de apă dură vor fi 420 mg CaO; duritatea $= \frac{420}{10} = 42°$

Duritatea permanentă este dată de sărurile solubile de calciu și magneziu, în special clorurile și sulfații și se determină prin scăderea durității temporare, determinată ca mai sus, din *duritatea totală* (suma celor două durități). Se constată că în urma determinării durității temporare aceasta a fost transformată în duritate permanentă (s-a format $CaCl_2$ și $MgCl_2$).

Pentru determinarea durității totale se îndepărtează CO_2 prin încălzire și la o probă de 100 ml apă se adaugă A ml soluție Na_2CO_3 0,05 m și A ml soluție NaOH 0,1n. Ionii de calciu precipită sub formă de $CaCO_3$ iar cei de magneziu ca $Mg(OH)_2$. După filtrarea precipitatelor, soluția rezultată se diluează pînă la un volum B, din care se iau 100 ml pentru analiză. Excesul de Na_2CO_3 și NaOH, rămase nereacționate, se titrează cu V ml soluție HCl 0,1n.

Exemplu

Pe baza explicațiilor de mai sus, să se stabilească o formulă de calcul pentru determinarea durității totale a apei.

Rezolvare

Reacțiile care au loc sînt:

$$Ca^{2+} + Na_2CO_3 \longrightarrow CaCO_3 + 2Na^+$$

$$Mg^{2+} + 2NaOH \longrightarrow Mg(OH)_2 + 2Na^+$$

Scanned with OKEN Scanner

Soluția de Na_2CO_3 conține $0{,}05 \cdot 10^{-3}\ A = 5\ A \cdot 10^{-5}$ moli Na_2CO_3, din care C moli reacționează cu ionii Ca^{2+}, iar $(5\ A \cdot 10^{-5} - C)$ moli sînt titrați de HCl.

Soluția de NaOH conține $0{,}1 \cdot 10^{-3}\ A = A \cdot 10^{-4}$ moli NaOH, din care D moli reacționează cu ionii Mg^{2+}, iar $(A \cdot 10^{-4} - D)$ moli sînt titrați de HCl.

Cantitatea totală de ioni-gram $Ca^{2+} + Mg^{2+}$ va fi: $E = C + \frac{2}{D}$.

Pe de altă parte, cantitatea de HCl consumată este de $10^{-4} \cdot V$ moli HCl. Ținînd seama de ecuația titrării, se poate scrie egalitatea molară:

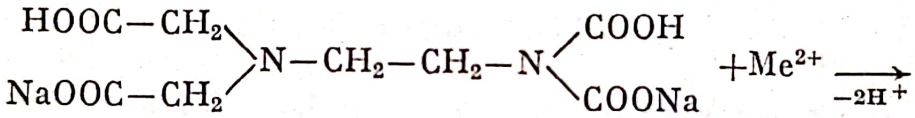
$$10^{-4}\ V = \frac{100}{B}\ 2\ (5A \cdot 10^{-5} - C) + (A \cdot 10^{-4} - D)$$

sau $BV.10^{-4} = 2\ A.10^{-4} - 2\left(C + \frac{D}{2}\right)$, de unde $E = C + \frac{D}{2} = 10^{-4}\left(A - \frac{BV \cdot 10^{-2}}{2}\right)$ ioni-g.

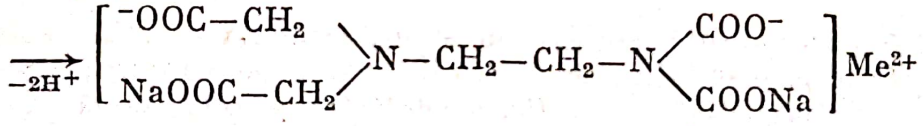
Această cantitate corespunde la $10^{-4}\left(A - \frac{BV \cdot 10^{-2}}{2}\right) \cdot 56$ g CaO sau $(2\ A - BV \cdot 10^{-2}) \cdot 2{,}8$ mg CaO la 100 ml apă. Raportînd la 1 l apă, se obține relația de calcul a durității totale, D_T:

$$D_T = (2\ A - BV \cdot 10^{-2}) \cdot 2{,}8 \text{ grade duritate.} \qquad (3\text{-}1)$$

O metodă curentă pentru determinarea durității totale o constituie titrarea complexometrică a ionilor de Ca^{2+} și Mg^{2+} cu „Complexon III", în prezența indicatorului *Negru eriocrom T*, conform reacției:



„Complexon III"



Principiul metodei constă în aceea că indicatorul formează la rîndul său cu ionii metalici complecși colorați în roșu, mai puțin stabili. În urma titrării Complexonul III reacționează cu complexul metalic al indicatorului, punînd în libertate indicatorul, care este colorat în albastru.

Exemplu

Un volum de 50 ml apă au fost titrați cu 6 ml soluție de Complexon III 0,01 m. Să se determine duritatea totală a apei.

Rezolvare

1 000 ml soluție ... 10^{-2} moli Complexon III

6 ml soluție ... x $x = 6 \cdot 10^{-3}$ moli Complexon III

Conform reacției de mai sus, un mol de Complexon III corespunde la un ion-gram de Ca^{2+} sau Mg^{2+}, deci:

$6 \cdot 10^{-3}$ moli Complexon III ... $6 \cdot 10^{-3}$ moli CaO ... $6^3 \cdot 10^{-5} \cdot 56 \cdot 10^3 = 3{,}36$ mg CaO la 50 ml apă.

Scanned with OKEN Scanner

Raportînd la 1 l apă, vor corespunde $\frac{1000}{50} \cdot 3{,}36 = 67{,}2$ mg CaO

10 mg CaO . . . 1° duritate

67,2 mg CaO . . . y $\}$ $y = 6{,}72°$ duritate

Determinarea durității apei precede operațiile de dedurizare (îndepărtarea ionilor de Ca^{2+} și Mg^{2+}). Astfel, în *procedeul cu var și sodă*, bicarbonații sînt neutralizați de $Ca(OH)_2$ și transformați în carbonați puțin solubili, în timp ce sărurile care dau duritatea permanentă, clorurile și sulfații, reacționează cu carbonatul de sodiu. De aceea, cantitățile de var și sodă trebuie calculate stoechiometric, în funcție de duritatea apei determinată anterior.

Exemplu

Analizele efectuate asupra unei ape au indicat o duritate totală de 16,8° și o duritate temporară de 7° duritate. Să se calculeze cantitățile de var și sodă necesare pentru dedurizarea a 100 m^3 apă.

Rezolvare

Duritatea temporară $D_t = 7°$ duritate . . . 70 mg CaO . . . 1 l apă

x . . . . . 10^5 l apă

$x = 70 \cdot 10^5$ mg CaO = 7 000 g; $\frac{7\,000}{56} = 125$ moli bicarbonați.

Reacția avînd loc mol la mol, de exemplu:

$$Ca(HCO_3)_2 + Ca(OH)_2 \rightarrow 2CaCO_3\downarrow + 2H_2O$$

cantitatea de $Ca(OH)_2$ consumată va fi: $0{,}125 \cdot 74 = 9{,}25$ kg.

Duritatea permanentă, $D_p = 16{,}8 - 7 = 9{,}8°$ duritate . . . 98 mg CaO . . . 1 l apă

y . . . . 10^5 l apă.

De unde rezultă: $y = 9\,800\,000$ mg CaO

$$9{,}8 \text{ kg CaO} \ldots \frac{9{,}8}{56} = 0{,}175 \text{ kmoli CaO}$$

Și în acest caz reacția decurge mol la mol:

$$Ca^{2+} + Na_2CO_3 \longrightarrow CaCO_3\downarrow + 2Na^+$$

Cantitatea de Na_2CO_3 consumată va fi: $0{,}175 \cdot 106 = 18{,}55$ kg.

O dedurizare avansată a apei se poate realiza prin tratarea acesteia cu fosfat trisodic, cînd precipită $Ca_3(PO_4)_2$, respectiv $Mg_3(PO_4)_2$. Un exemplu de acest fel este propus spre rezolvare în încheierea subcapitolului (problema 6).

O metodă des aplicată la dedurizarea și demineralizarea (îndepărtarea totală a cationilor și anionilor) apei o constituie folosirea *schimbătorilor de ioni*. După cum se știe, aceștia sînt în principiu alcătuiți dintr-o rețea macromoleculară tridimensională, ceea ce le conferă o serie de proprietăți importante, ca rezistență mecanică ,insolubilitate etc.; pe această rețea complexă se găsesc funcțiuni active care pot lega slab cationi sau anioni, sau îi pot schimba cu alții din soluție. Pentru a putea compara eficiența a doi schimbători de ioni,

Scanned with OKEN Scanner

trebuie să se țină seama de natura și numărul de grupe funcționale; acesta din urmă se exprimă prin capacitatea totală de schimb, măsurată în mvali/g de schimbător de ioni.

Exemplu

Peste 1 g cationit, de formă RH, s-au adăugat 200 ml soluție NaOH 0,1 n. După 24 h, se filtrează și din filtrat se iau 25 ml care se titrează cu x ml soluție HCl 0,1 n. Să se determine capacitatea de schimb a cationitului.

Rezolvare

Inițial: $200 \cdot 10^{-4} = 2 \cdot 10^{-2}$ vali $= 20$ mvali NaOH

Au reacționat: $8(25-x)10^{-4} = (2 \cdot 10^{-2} - 8x \cdot 10^{-4})$vali $= 10^{-3}(20-0{,}8x)$ vali

Deci capacitatea de schimb a cationitului este $(20-0{,}8x)$mvali/g cationit.

La trecerea apei dure peste un schimbător de ioni, viteza de reținere a ionilor de Ca^{2+} și Mg^{2+} trebuie să fie mai mare decît viteza de eluție. Pe măsură ce numărul grupelor active din cationit scade, în aceeași măsură scade și viteza de reținere a ionilor, astfel încît la un moment dat dedurizarea nu mai este completă. În acest caz schimbătorul de ioni trebuie regenerat; pentru aceasta, calculele sînt similare cu cele de la dedurizare.

Exemplu

O coloană este încărcată cu 800 kg cationit, avînd o capacitate de schimb de 7 mvali/g cationit. Presupunînd că trebuie dedurizată o apă de 22,4° duritate, să se calculeze cantitatea aproximativă de apă care poate fi dedurizată.

Rezolvare

Calculul urmat este cel stoechiometric, iar valoarea obținută este valoare aproximativă, deoarece pe de o parte duritatea apei nu poate fi redusă complet, iar pe de altă parte procesul nu se conduce pînă la epuizarea grupelor active din schimbătorul de ioni.

Capacitatea totală a cationitului este:

$800 \text{ kg} \cdot 10^3 \text{ g/kg} \cdot 7\text{mvali/g cationit} = 56 \cdot 10^5 \text{mvali} = 56 \cdot 10^2 \text{ vali}$

Concentrația sărurilor de calciu în apă este:

$22{,}4°$ duritate ... 224 mg CaO/l ... $\frac{224}{56} \cdot 10^{-3}$ moli CaO/l ... $\frac{2 \cdot 224}{56} \cdot 10^{-3}$ vali CaO/l

$\frac{2 \cdot 224}{56} \cdot 10^{-3}$ vali ... 1 l apă

$56 \cdot 10^2$ vali ... x $\qquad x = 700$ m³ apă

Probleme propuse

1. Care este duritatea unei soluții de $MgSO_4$ 0,005 m? Dar a unei soluții de $Ca(HCO_3)_2$ 0,005 m?

2. La analiza unei ape de rîu s-a găsit că aceasta are o duritate corespunzătoare la 15° duritate temporară și 10° duritate permanentă. Pentru grăbirea decantării se introduce sulfat de aluminiu în apă, în exces față de ionii Ca^{2+}. Cum va afecta această operație duritatea apei?

3. O apă pompată cu debitul de 20 m³/min este dezinfectată cu clor. În urma acestei operații *p*H-ul scade de la 8 la 7. Să se calculeze debitul masic de clor.

4. Un volum de 200 ml apă a fost titrat cu 10 ml HCl 0,1 n, cu factorul de corecție 0,95. Să se calculeze duritatea temporară.

Scanned with OKEN Scanner

5. Ce cantitate de Complexon III trebuie cîntărită pentru a prepara 1 l soluție de concentrație 0,02 m? Să se determine volumul din această soluție necesar pentru titrarea a 200 ml care are duritatea de 11,2°?

6. Un volum de 2 l apă care conține $CaCl_2$ și $MgSO_4$ are o duritate de 25,2°. Prin tratare cu fosfat trisodic se obțin 0,882 g precipitat uscat. Să se determine cantitățile inițiale de $CaCl_2$ și $MgSO_4$.

7. Pentru dedurizarea unei ape de 11,4° duritate s-a folosit un schimbător de ioni cu capacitatea de schimb de 6,3 mvali/g schimbător ioni. Presupunînd că dedurizarea decurge incomplet, dar constant, astfel încît la ieșirea din coloana cu schimbător apa mai are 0,2° duritate și că debitul apei este de 2 m^3/h, să se determine după cît timp trebuie oprită curgerea apei în vederea regenerării coloanei? (Se dau: secțiunea coloanei=400 cm^2; lungimea coloanei=2,5m; densitatea granulelor de schimbător de ioni în coloană=0,8 t/m^3).

8. O apă are duritatea totală de 23,52°. Cunoscînd că apa respectivă conține numai $Ca(HCO_3)_2$ și $CaSO_4$ și că duritatea permanentă este egală cu jumătate din cea temporară, să se determine cantitățile de suspensie $Ca(OH)_2$ 18,5% și soluție Na_2CO_3 1,6 n necesare pentru dedurizarea a 3,7 m^3 de apă, în accepția că operația ar avea loc total.

3.2. TEHNOLOGIA COMPUȘILOR CU SULF

Cei mai importanți compuși ai sulfului, cu o gamă largă de utilizări în diverse domenii industriale, sînt: bioxidul și trioxidul de sulf, acidul sulfuric și sărurile sale, sulfiții, bisulfiții, pirosulfiții, metabisulfiții, ditioniții, tiosulfații, sulfurile și disulfurile, sulfura de carbon etc.

Principalele materii prime necesare obținerii compușilor cu sulf sînt: sulful nativ, diversele minereuri conținînd sulfuri metalice (pirita FeS_2, calcopirita — $CuFeS_2$ blenda — ZnS, galena — PbS etc) și sulfații naturali (ghipsul — $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, anhidritul — $CaSO_4$); prelucrarea acestora se face în scopul obținerii bioxidului de sulf, utilizat cu precădere la fabricarea acidului sulfuric.

Probleme rezolvate

1. Se supune prăjirii o tonă de pirită (FeS_2), care conține 47% sulf. Știind că în cenușa rezultată există 2,18% S, sub formă de FeS_2 netransformată, iar gazele sulfuroase conțin a% O_2 (în procente volumetrice), se cere: 1) Conversia FeS_2. 2) Volumul (c.n.) de aer utilizat și concentrația volumetrică a SO_2 în gazele sulfuroase. 3) Dacă aerul s-a utilizat în exces de 60%, să se calculeze valoarea lui a și compoziția procentuală volumetrică a gazelor sulfuroase rezultate.

Rezolvare

1) $2FeS_2 + \frac{11}{2} O_2 \longrightarrow Fe_2O_3 + 4SO_2\uparrow$

$M_{FeS_2}=120 \qquad M_{Fe_2O_3}=160$

$1\,000 \cdot \frac{47}{100} = 470$ kg S ... 881,25 kg FeS_2; $1\,000 - 821,25 = 118,75$ kg impurități (stabile la $t°$)

Fie x=kmoli FeS_2 transformați

$$m_{cenușă}=m_{pirită}-m_{FeS_2(transf.)}+m_{Fe_2O_3}=1\,000-120x+80x=(1\,000-40x)\text{kg}$$

$$m_{S(cenușă)}=\left(\frac{881,25}{120}-x\right)\cdot 64\text{ kg};\qquad \frac{m_{S(cenușă)}}{m_{cenușă}}=\frac{2,18}{100}$$

$$\frac{\left(\frac{881,25}{120}-x\right)\cdot 64}{1\,000-40x}=\frac{2,18}{100}\quad\text{de unde}\quad x\approx 7,1$$

Conversia $FeS_2=\frac{120\cdot 7,1}{881,25}\cdot 100=96,68\,\%$.

2) Fie y=kmoli de aer utilizat . . . conține $0,2y$ kmoli O_2 și $0,8y$ kmoli N_2

$$n_{O_2(exces)}=n_{O_2(aer\ utilizat)}-n_{O_2(cons.)}=0,2y-\frac{11}{4}\cdot 7,1=(0,2y-19,525)\text{ kmoli}$$

$$n_{gaze\ sulf.}=n_{SO_2}+n_{O_2(exces)}+n_{N_2}=2\cdot 7,1+0,2y-19,525+0,8y=(y-5,325)\text{kmoli}$$

% volumetrice = % molare;

$$\frac{n_{O_2(exces)}}{n_{gaze\ sulf.}}=\frac{a}{100}$$

$$\frac{0,2y-19,525}{y-5,325}=\frac{a}{100};\qquad V_{aer\ utilizat}=y\cdot 22,4=\frac{1\,952,5-5,325a}{20-a}\cdot 22,4\text{ m}^3$$

$$\%\,SO_2=\frac{100n_{SO_2}}{n_{gaze\ sulf.}}=\frac{100\cdot 2\cdot 7,1}{y-5,325}=\frac{1\,420}{\frac{1\,952,5-5,325a}{20-a}-5,325}=\frac{710(20-a)}{923}$$

3) $n_{aer\ utilizat}=\frac{160}{100}$ $\qquad n_{aer\ cons.}=\frac{160}{100}\cdot 5\cdot n_{O_2\ cons.}=\frac{160}{100}\cdot 5\cdot\frac{11}{4}\cdot 7,1=156,2$ kmoli

$$\frac{1\,952,5-5,325a}{20-a}=156,2;\quad a=7,764\,\%O_2;$$

$$\%\,SO_2=\frac{710(20-7,764)}{923}=9,412;\quad \%\,N_2=100-(7,764+9,512)=82,824$$

2. Gazele sulfuroase concentrate, rezultate prin arderea sulfului în exces de aer, care au după purificare (îndepărtarea particulelor de praf, As_2O_3 etc.) un conținut volumetric de 14,7% SO_2 și o umiditate de 45 g apă/m³ (c.n.), se amestecă cu aer pentru diluare pînă la 7% SO_2 (în volume), apoi se trimit la uscare, prin stropire cu acid sulfuric 96% H_2SO_4, în turnuri speciale, în scopul reducerii conținutului de apă pînă la 0,2 g/m³ (c.n.); 96% din SO_2 conținut în amestecul gazos astfel preparat se convertește în SO_3, care în continuare se absoarbe cu un $\eta=99\,\%$ în acid sulfuric 96,5% H_2SO_4, concentrîndu-l pînă la 98% H_2SO_4. Se cere: 1) Compoziția procentuală volumetrică a gazelor sulfuroase concentrate. 2) Volumul (c.n.) de aer necesar pentru diluarea unui m³ (c.n.) gaze sulfuroase concentrate. 3) Consumul de acid sulfuric 96% H_2SO_4/m³ (c.n.) gaze sulfuroase diluate umede, știind că acesta ajunge la concentrația de 95,6% H_2SO_4.4). Masa de acid sulfuric 96,5% H_2SO_4 necesară absorbției SO_3, raportată la 1 m³ (c.n.) de gaze sulfuroase concentrate.

Rezolvare

1) Fie 100 m³ (c.n.) gaze sulfuroase concentrate; acestea conțin 4,5 kg apă, care au volumul (c.n.) de $\frac{4,5}{18}\cdot 22,4=5,6$ m³.

$$S+O_2\longrightarrow SO_2$$

m³O_2 consumat = m³SO_2 format.

Deci aerul utilizat la arderea sulfului reprezintă 100—5,6=94,4 m^3 (c.n.), adică $\frac{94,4}{5}$ = =18,88 m^3O_2 și 18,88 · 4=75,52 m^3 N_2; 18,88—14,7=4,18 m^3 O_2.

Răspuns: 4,18% O_2, 75,52% N_2; 14,7% SO_2 și 5,6% H_2O vapori

2) V_{SO_2}=0,147 m^3/m^3 gaze sulfuroase concentrate

x=m^3 (c.n.) aer necesar pentru diluare

$$\frac{0,147}{1+x}=\frac{7}{100} \qquad x=1,1 \text{ m}^3 \text{ aer}$$

3) 1+1,1=2,1 m^3g.sulf. dil ..... 45 g H_2O

1 m^3g.sulf. dil ..... m=21,428 g H_2O

$$V=\frac{21,428}{18}\cdot 22,4\cdot 10^{-3}\approx 0,027 \text{ m}^3 \text{ (c.n.)}$$

Fie y=g H_2O abs.; $$\frac{21,428-y}{(1-0,027)+\frac{21,428-y}{18}\cdot 22,4\cdot 10^{-3}}=\frac{0,2}{1}$$

De unde y=21,223 g. Fie z=kg acid sulfuric 96% H_2SO_4

$\frac{0,96z}{z+21,223\cdot 10^{-3}}=\frac{95,6}{100}$: De unde z=5,072 kg acid sulfuric 96% H_2SO_4.

4) $SO_2+1/2O_2 \longrightarrow SO_3$ și $SO_3+H_2O \longrightarrow H_2SO_4$

1 m^3 (c.n.) gaze sulfuroase concentrate conține 147 l SO_2, din care 147 · 0,96=141,12 SO_2 se convertesc în 141,12 l SO_3, iar din aceștia 141,12 · 0,99=139,7088 l SO_3 se absorb în acid sulfuric 95,6% H_2SO_4, concentrîndu-l la 98% H_2SO_4.

Fie u=g acid sulfuric 96,5% H_2SO_4.

$$\frac{0,965u+\frac{139,7088}{22,4}\cdot 98}{u+\frac{139,7088}{22,4}\cdot 80}=\frac{98}{100}$$ De unde u=8 149,68 g acid sulfuric 96,5% H_2SO_4

Probleme propuse

1. Să se stabilească concentrația maximă (în procente volumetrice) a SO_2 în amestecul gazos rezultat prin arderea sulfului în aer.

2. Prin analiza chimică a unei pirite s-a stabilit următoarea compoziție procentuală de masă a acesteia: 49% S, 39,7% Fe, 0,23% Zn, 0,3% Al_2O_3 și restul SiO_2. Se cere: 1) Știind că la prăjirea respectivei pirite se utilizează de 1,6 ori mai mult aer decît cantitatea stoechiometric necesară, să se calculeze volumul (c.n.) de aer consumat / tona de pirită. 2) Concentrația procentuală volumetrică a SO_2 în gazele de ardere rezultate.

3. Se prăjește o tonă de pirită (FeS_2) în exces de aer, în vederea fabricării SO_2. Se cere: 1) Să se calculeze volumul (c.n) de aer necesar arderii complete a piritei respective, conținînd C_S% sulf, cunoscînd concentrația procentuală volumetrică de C_{SO_2}% a bioxidului de sulf în gazele de ardere rezultate. 2) Volumul (c.n.) de aer necesar pentru prăjire, în condițiile date, dacă C_S=48% și C_{SO_2}=8%.

4. Prin încălzirea unei tone de anhidrit, conținînd a% $CaSO_4$, cu cărbune conținînd b% C, la 900—1 000°C, are loc disocierea termică reducătoare a sulfatului. Se cere: 1) Raportul de masă al reactanților (anhidrit : cărbune). 2) Volumul (c.n.) amestecului gazos degajat

Scanned with OKEN Scanner

și compoziția lui procentuală volumetrică. 3) Dacă pentru legarea oxidului de calciu rezultat se adaugă masei de reacție nisip de cuarț cu un conținut de c% SiO_2 să se calculeze consumul de nisip/tona de anhidrit introdusă în proces.

5. Prin arderea cu aer a sulfului în cuptoare prin pulverizare, la 900—1 000°C, se obțin gaze cu un conținut de 15% SO_2. Se cere: 1) Consumul de aer în m^3 (c.n.)/tona de sulf cu o puritate de 96% și concentrația procentuală volumetrică a oxigenului în gazele de ardere. 2) Excesul de aer utilizat.

6. În vederea obținerii SO_2 pur, necesar ca agent frigorific și ca solvent selectiv în industria petrolieră, se absoarbe SO_2 din gazele sulfuroase, avînd un conținut procentual volumetric 17% SO_2, într-o soluție NH_3 25%, cînd rezultă sulfit neutru și sulfit acid de amoniu în raport molar de 1 : 3. Prin tratarea sulfiților cu soluție H_2SO_4 46% rezultă SO_2 pur, care se lichefiază. Se cere: 1) Consumul de soluție NH_3 25%/m^3 (c.n.) de gaze sulfuroase. 2) Considerînd absorbția SO_2 completă, să se exprime compoziția procentuală volumetrică a gazelor neabsorbite, dacă în afară de SO_2 amestecul inițial conținea 3% O_2 și restul N_2. 3) Masa SO_2 lichid obținut dintr-un m^3 (c.n.) gaze sulfuroase, dacă randamentul global la desorbție și lichefiere este $\eta = 85\%$ 4). Consumul teoretic de soluție H_2SO_4 46%/kg SO_2 fabricat, știind că prin tratarea sulfiților cu acid sulfuric rezultă bisulfat de amoniu.

7. Constanta de echilibru a reacției de oxidare a SO_2 gazos cu NO_2 are valoarea 6,114 la 0°C și 3,672 la 150°C. Să se exprime concentrația procentuală volumetrică a amestecului de gaze rezultat la echilibru, în cele două cazuri.

8. La fabricarea acidului sulfuric prin procedeul cu turnuri intensive, în primul turn gazele sulfuroase, cu un conținut procentual volumetric de 9% SO_2, aflate la 350°C, se stropesc cu soluție de acid sulfuric, rezultată în ultimul turn, în prezența „nitrozelor" conținute în proporție de 6% N_2O_3 în masa acestuia. Să se calculeze volumul (c.n.) gazelor sulfuroase necesare/tona de acid sulfuric conținînd „nitroze", dacă oxidarea SO_2 la SO_3 se realizează fără participarea oxigenului din gazele sulfuroase.

9. În urma purificării gazelor sulfuroase în vederea utilizării lor în procesul de oxidare a SO_2 la SO_3 prin procedeul *de contact*, acidul de spălare conține 5,53 g $As_2(SO_4)_3$/l. Se cere: 1) Volumul (c.n.) de H_2S necesar precipitării As_2S_3 (valorificată ulterior la fabricarea compușilor cu arsen) știind că se lucrează cu un exces de 50% H_2S față de cantitatea teoretic necesară și că se prelucrează 1 m^3 acid de spălare. 2) Masa As_2S_3 obținută, dacă $\eta = 98{,}4\%$.

10. Gazele sulfuroase concentrate, cu un conținut volumetric de 15,96% SO_2 sînt diluate cu aer în vederea utilizării lor la fabricarea acidului sulfuric prin procedeul *de contact*, pînă la concentrația la 7% SO_2 (procente volumetrice). Să se calculeze volumul de aer necesar diluării a 500 m^3 de gaze sulfuroase concentrate.

11. Gazele sulfuroase rezultate prin arderea sulfului în aer, avînd compoziția volumetrică 8% SO_2, 12,5% O_2 și 79,5% N_2, se trimit în reactorul catalitic (V_2O_5), înregistrîndu-se la 400°C o conversie de 99,2% a bioxidului de sulf în trioxid de sulf. Se cere: 1) Compoziția procentuală volumetrică a amestecului gazos rezultat la ieșirea din aparatul de contact. 2) Variația de volum care a avut loc.

12. Ce cantitate de oleum 21,5% SO_3 se poate fabrica din 400 m^3 (c.n.) gaze care conțin 7% SO_3 (procente volumetrice), prin absorbție cu un randament de 67% în oleum 20% SO_3? Dacă restul de SO_3 se absoarbe complet în acid sulfuric 98,3% SO_3, ce cantitate de acid sulfuric 99% rezultă?

13. Se supune prăjirii cu aer o tonă de pirită care conține 84% FeS_2, 4,85% ZnS și restul steril, stabil în condițiile de desfășurare a procesului. Cunoscînd că ZnS se convertește complet, FeS_2 în proporție de 90% și că volumul (c.n.) de aer utilizat este de 1,5 ori mai mare decît cel efectiv consumat, se cere: 1) Masa cenușii formate și compoziția acesteia. 2) Compoziția volumetrică a gazelor rezultate și densitatea acestora la 20°C.

Scanned with OKEN Scanner

14. La prăjirea unei pirite cu un conținut de 44,8% sulf, a % din acesta distilă ca sulf pur iar restul se arde la SO_2 care se folosește pentru fabricarea acidului sulfuric. Se cere: 1) Știind că la prelucrarea unei tone de pirită rezultă 112 kg sulf, să se determine valoarea lui a. 2) Dacă se obțin 960,4 kg H_2SO_4 prin valorificarea SO_2, să se stabilească randamentul de fabricare a acidului sulfuric.

15. Se supune prăjirii o tonă de pirită (FeS_2) carboniferă, cu un conținut de a % S și b % C. Se cere: 1) Raportul V_{SO_2}: V_{CO_2} rezultate prin ardere, știind că arderea este completă. 2) Masa Fe_2O_3 rezultat în urma prăjirii piritei respective.

16. Gazele sulfuroase rezultate la prăjirea piritei, avînd compoziția volumetrică: 7% SO_2, 11% O_2 și 82% N_2, se tratează cu hidrogen la 500°C în scopul preparării sulfului. Considerînd că 10% din sulful format se convertește în hidrogen sulfurat, să se stabilească consumul de hidrogen/m^3 de gaze sulfuroase.

17. La fabricarea sulfatului de sodiu se utilizează o tonă acid sulfuric 93% H_2SO_4 și cantitatea echivalentă de NaCl, reacția avînd loc complet, la 500°C, în cuptoare cu mufă. Se cere: 1) Compoziția procentuală volumetrică a gazelor care părăsesc reactorul la temperatura de reacție. 2) Consumul de NaCl și masa sulfatului de sodiu fabricat.

18. Se fabrică $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$ prin valorificarea deșeurilor de cupru. Procesul implică două etape și anume: oxidarea cu abur și aer a cuprului la oxid cupric, urmată de tratarea acestuia cu acid sulfuric. Știind că rezultă soluție de concentrație 31,84% $CuSO_4$ și 4,9% H_2SO_4, se cere: 1) Concentrația acidului sulfuric utilizat. 2) Masa de $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$ fabricat, raportată la 1 kg cupru de puritate 82%, considerînd $\eta = 94\%$. 3) Cîte kilograme fungicid cu compoziția 1,2% $Ca(OH)_2$ și 0,5% $CuSO_4$, restul fiind apă, se pot obține dintr-o tonă de $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$ și care a fost cantitatea necesară de CaO?

19. Să se calculeze puritatea sulfatului de zinc cristalizat, obținut prin tratarea zincului impur (conține 0,5% Fe) cu soluție H_2SO_4 20%, urmată de evaporare (Ambii sulfați cristalizează cu șapte molecule de apă). Care este consumul de soluție H_2SO_4 20%/kg de zinc impur.

20. O soluție rezultată ca deșeu la decaparea fierului conține 8% $FeSO_4$ și acid sulfuric. Cunoscînd că la decapare s-a utilizat soluție H_2SO_4 25%, să se calculeze concentrația în acid sulfuric a soluției deșeu.

21. Se fabrică $Na_2SO_3 \cdot H_2O$ prin absorbția SO_2 din gazele sulfuroase, de concentrație 7%, în soluție apoasă Na_2CO_3 20%. Să se calculeze volumul (c.n.) de gaze sulfuroase și masa soluției de carbonat de sodiu care se consumă pentru obținerea a 1,26 t de sulfit cristalizat cum și cantitatea de apă evaporată. Ce volum (c.n.) suplimentar de gaze sulfuroase ar fi necesar pentru obținerea în condițiile date a unui amestec Na_2SO_3 : $NaHSO_3 = 2 : 1$?

22. Prin tratarea carbonatului de sodiu, avînd un conținut de 16% H_2O, cu SO_2, are loc formarea pirosulfitului de sodiu ($Na_2S_2O_5$). Se cere: 1) Consumul de SO_2/tona de pirosulfit, pentru un randament de utilizare a SO_2 de 87%. 2) Volumul (c.n.) vaporilor de apă antrenată din masă, la fabricarea unei tone de pirosulfit, considerînd conversia totală a carbonatului de sodiu.

23. Pentru reducerea cu cocs a Na_2SO_4 la Na_2S, la 1 040°C, se lucrează în raportul de masă Na_2SO_4 : C = 1 : 3. Se cere: 1) Raportul molar al reactanților. 2) Considerînd conversia reactanților totală, să se stabilească compoziția procentuală volumetrică a gazelor de reacție.

3.3. TEHNOLOGIA COMPUȘILOR CU AZOT

Cei mai importanți compuși ai azotului, utilizați curent în industrie și laboratoare, sînt: amoniacul, acidul azotic, sărurile de amoniu, azotații și azotiții metalici etc.

Scanned with OKEN Scanner

Materiile prime de bază pentru fabricarea compușilor cu azot sînt: metanul (sursă de hidrogen), aerul (sursă de azot și oxigen) și azotații metalici naturali (salpetrul de Chile — $NaNO_3$, salpetrul de India — KNO_3). Metoda de „fixare" a azotului constă în combinarea sa cu hidrogenul sub formă de amoniac, urmată de valorificarea complexă a acestuia: fabricarea acidului azotic, îngrășămintelor, sărurilor de amoniu, compușilor organici cu azot (uree, amine) etc.

Probleme rezolvate

1. Se realizează sinteza amoniacului din elemente prin procedeul la presiune medie (300 at, 500°C), conform schemei prezentată în fig. 3.1.

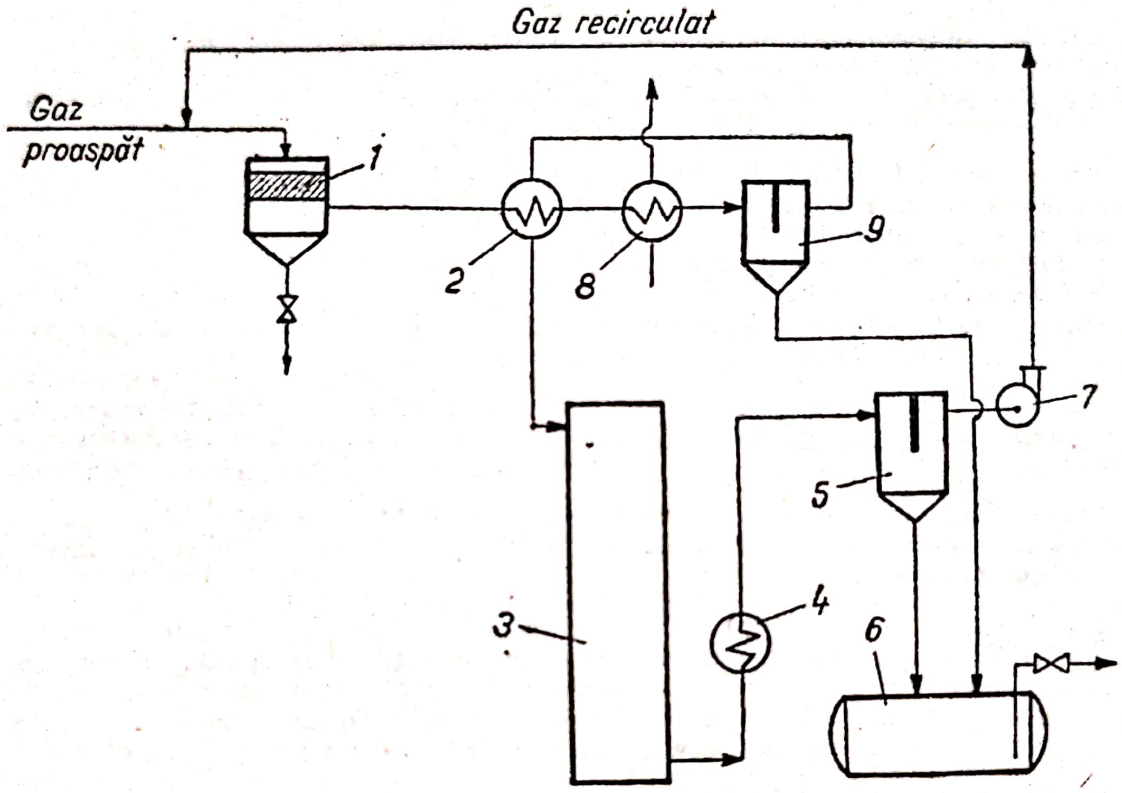


Fig. 3.1. Schema unei instalații de sinteză a amoniacului la presiune medie:

1 — filtru de ulei; *2*, *4* — răcitoare cu apă; *3* — coloană de sinteză; *5*, *9* — separatoare de amoniac; *6* — rezervor de amoniac lichid; *7* — pompă de recirculare; *8* — răcitor cu amoniac.

Gazul de sinteză cu care se alimentează coloana 3 la pornirea instalației conține 0,8% (în volume) „inert" (Ar, CH_4, CO_2), restul fiind $N_2 : H_2 = 1 : 3$ (molar). Știind că randamentul reacției de formare a amoniacului este de 15%, să se stabilească compoziția procentuală volumetrică a amestecului gazos rezultat.

Rezolvare

Fie 100 m^3 (c.n.) gaz de sinteză cu care se alimentează coloana 3 (conține fer catalizator, depus pe Al_2O_3); acesta conține 0,8 m^3 inert, $\frac{100-0,8}{4} = 24,8$ m^3 N_2 și $24,8 \cdot 3 = 74,4$ m^3 H_2 (Notă: raportul molar = raportul volumetric)

$$N_2 + 3H_2 \rightleftarrows 2NH_3$$

Scanned with OKEN Scanner

Conform reacției, cantitatea maximă de amoniac care corespunde amestecului de sinteză dat este: $\frac{100-0,8}{2}=49,6$ m³.

Randamentul reacției fiind cunoscut, rezultă:

$\frac{15}{100}=\frac{V_{NH_3\ format}}{49,6}$, de unde $V_{NH_3\ format}=7,44$ m³, pentru care s-au consumat $\frac{7,44}{2}=$ $=3,72$ m³ N_2 și $3\cdot3,72=11,16$ m³H_2. Deci, amestecul gazos rezultat conține:

24,8— 3,72=21,08 m³ N_2

74,4—11,16=63,24 m³ H_2

7,44 m³ NH_3

0,8 m³ inert

92,56 m³ (c.n.) amestec gazos rezultat

$\%N_2=\frac{21,08\cdot100}{92,56}=22,774$; $\%H_2=\frac{63,24\cdot100}{92,56}=68,323$

$\%NH_3=\frac{7,44\cdot100}{92,56}=8,038$; $\%$ inert $=\frac{0,8\cdot100}{92,56}=0,864$

Amestecul gazos rezultat la sinteza amoniacului, cu compoziția de mai sus, se aduce la 30°C în răcitorul *4* având loc lichefierea a 80% din amoniacul format, care se separă în vasul *5* și se depozitează în rezervorul *6*. Să se stabilească compoziția procentuală volumetrică a amestecului gazos rămas după separarea amoniacului lichid.

Rezolvare

$7,44:\frac{80}{100}=5,952$ m³ NH_3 se lichefiază și se separă de gaze

7,44—5,952=1,488 m³ NH_3 rămas în amestecul gazos separat

92,56—5,952=86,608 m³ (c.n.) amestec gazos separat

$\%N_2=\frac{21,08\cdot100}{86,608}=24,339$; $\%H_2=\frac{63,24\cdot100}{86,608}=73,018$

$\%NH_3=\frac{1,488\cdot100}{86,608}=1,718$; $\%$ inert $=\frac{0,8\cdot100}{86,608}=0,924$.

În continuarea procesului, amestecul gazos separat în vasul *5* se recirculă cu ajutorul pompei *7*, se amestecă cu gaz de sinteză proaspăt (cu compoziția dată inițial), se trece prin filtrul de ulei *1*, răcitoarele *2* și *8* și separatorul *9*, unde se separă restul de amoniac (nelichefiat în răcitorul *4*) și intră pe la partea superioară a coloanei de sinteză *3*. Considerînd că amestecul de reacție care intră în coloana *3* are volumul de 100 m³ (c.n.), se cere: 1) Volumul gazului de sinteză proaspăt adăugat gazului recirculat.. 2) Conținutul procentual volumetric de inert la ieșirea din coloana *3* și vasul *5* (Randamentele de sinteză a amoniacului și de lichefiere a acestuia sînt cele din ciclul inițial de fabricație).

Rezolvare

1) 100—(86,608—1,488)=14,88 m³ (c.n.) gaz de sinteză proaspăt

2) $\frac{14,88\cdot0,8}{100}=0,119$ m³ inert.

Total inert conținut = 0,8+0,119=0,919 m³.

100—0,919=99,081 m³ $N_2:H_2=1:3$ (molar)

$V_{NH_3\ teoretic}=\frac{99,081}{2}=49,5405$ m³; $\frac{15}{100}=\frac{V_{NH_3\ format}}{49,5405}$;

Scanned with OKEN Scanner

$V_{NH_3\ format}=7{,}431\ m^3$, pentru care se consumă $7{,}431 \cdot 2=14{,}862\ m^3$ amestec $N_2 : H_2 = 1 : 3$ (molar).

Rezultă $100-14{,}862+7{,}431=92{,}569\ m^3$ amestec gazos la ieşirea din coloana *3*. Deci $\frac{0{,}919 \cdot 100}{92{,}569}=0{,}993\%$ inert

$\frac{7{,}431 \cdot 80}{100}=5{,}9448\ m^3\ NH_3$ care se lichefiază şi se separă.

$92{,}569-5{,}9448=86{,}624\ m^3$ amestec gazos separat în vasul *5*; $\frac{0{,}919 \cdot 100}{86{,}6242}=1{,}061\%$ inert.

Ce volum (c.n.) din amestecul gazos, separat în vasul *5*, trebuie evacuat („purjat"), astfel încît concentraţia inertului rămas să devină 0,924%? (Se va considera că inertul evacuat antrenează doar un volum dublu de amoniac din amestec).

Rezolvare

Fie $3x\ m^3$ volumul gazos evacuat; acesta constă din $x\ m^3$ inert şi $2x\ m^3$ amoniac.

$$\frac{V_{\text{inert rămas}}}{V_{\text{am. gazos rămas}}}=\frac{0{,}924}{100};\quad \frac{0{,}919-x}{86{,}6242-3x}=\frac{0{,}924}{100}$$

$x \approx 0{,}122$. Trebuie să fie evacuaţi $3x=0{,}366\ m^3$ gaz (inert + NH_3).

2. Fabricarea acidului azotic diluat (50—60% HNO_3) prin procedeul oxidării amoniacului cu aer, implică următoarele reacţii principale:

$$2NH_3+5/2O_2 \xrightarrow[(Pt-Rh)]{800-1\,000^\circ C} 2NO+3H_2O \qquad (1)$$

$$NO+1/2O_2 \longrightarrow NO_2 \qquad (2)$$

$$3NO_2+H_2O \longrightarrow 2HNO_3+NO\uparrow \qquad (3)$$

Amestecul gazos (amoniac-aer) supus oxidării conţine 10% NH_3 (procente volumetrice). Să se determine excesul de aer folosit, faţă de cantitatea stoechiometric necesară (reacţia 1). volumul şi compoziţia în m^3 a amestecului gazos rezultat, considerînd că 99% din amoniac se oxidează la NO şi restul la N_2.

Rezolvare

Se consideră $100\ m^3$ (c.n.) amestec gazos amoniac-aer, care conţine $10\ m^3\ NH_3$ şi $90\ m^3$ aer. Volumul teoretic de aer necesar oxidării celor $10\ m^3\ NH_3$ este: $\frac{10}{2} \cdot \frac{5}{2} \cdot 5=62{,}5\ m^3$. Excesul de aer $=\frac{90-62{,}5}{62{,}5} \cdot 100=44\%$. Conform reacţiei (1), la $9\ m^3\ NH_3$ care se oxidează, corespund: $\frac{9 \cdot 2{,}5}{2}=11{,}25\ m^3\ O_2$ consumat, $9\ m^3$ NO format şi $\frac{9 \cdot 3}{2}=13{,}5\ m^3\ H_2O$ vapori

$$2NH_3+3/2O_2 \longrightarrow N_2+3H_2O \text{ (reacţie secundară)}$$

La $1\ m^3\ NH_3$ corespund: $0{,}75\ m^3\ O_2$ consumat $0{,}5\ m^3 N_2$ format şi $1{,}5\ m^3\ H_2O$ vapori. Amestecul gazos rezultat conţine:

$9\ m^3$ NO; $13{,}5+1{,}5=15\ m^3\ H_2O$ vapori; $\frac{90}{5}-(11{,}25+0{,}75)=6\ m^3\ O_2$;

$\frac{90 \cdot 4}{5}+0{,}5=72{,}5\ m^3 N_2$. Total: $9+15+6+72{,}5=102{,}5\ m^3$ amestec gazos rezultat.

Scanned with OKEN Scanner

Să se calculeze masa soluției HNO_3 50% care se obține din 461,25 m^3 amestec gazos rezultat la oxidare amoniacului, cu compoziția de mai sus, dacă randamentul global pentru oxidarea NO la NO_2 și absorbția acestuia în apă este de 98%.

Rezolvare

$$\text{Din } \frac{461{,}25}{102{,}5} \cdot 9 = 40{,}5 \text{ m}^3 \text{ NO se obțin } \frac{40{,}5}{3} \cdot 2 \cdot 63 \cdot \frac{100}{50} \cdot \frac{98}{100} = 3\,333{,}96 \text{ kg soluție } HNO_3 50\%.$$

Cîte kilograme de acid sulfuric 96% H_2SO_4 sînt necesare pentru a concentra o tonă de soluție HNO_3 50% la 98% HNO_3, dacă concentrația acidului sulfuric ajunge la 70% H_2SO_4?

Rezolvare

x = kg acid sulfuric 96% H_2SO_4 $\qquad \frac{0{,}96x}{x+500} = \frac{70}{100} \qquad x = 1\,346{,}154$ kg.

Probleme propuse

1. Un amestec de CH_4 și vapori de H_2O se supune conversiei la 850°C în vederea obținerii hidrogenului necesar în sinteza amoniacului. Știind că în urma reacției gazele rezultate conțin 0,1% CH_4 4,7% CO_2 (în volume), restul fiind CO și H_2 și că apa a reacționat complet, se cere: 1) Compoziția procentuală volumetrică a amestecului gazos rezultat. 2) Selectivitatea transformării CH_4 în CO.

2. Cunoscînd valoarea conversiei CH_4 cu vapori de H_2O în CO, de 85% la 800°C, să se calculeze compoziția amestecului gazos la echilibru, considerînd că nu au loc reacții secundare, dacă reactanții sînt luați în raport echimolecular. Ce volum (c.n.) de N_2 este necesar să se adauge la 25 m^3 (c.n.) amestec gazos de la echilibru, pentru a se realiza raportul molar $N_2 : H_2 = 1 : 3$?

3. Conversia în CO_2 a CO din gazul de sinteză, de compoziție volumetrică: 19,1% CO, 76,1% H_2, 4,7% CO_2 și 0,1% CH_4, se realizează prin tratarea acestuia cu vapori de apă (la cca 500°C, Fe_2O_3 catalizator, Cr_2O_3 promotor). Se cere: 1) Conversia CO în CO_2, dacă amestecul gazos final mai conține 4% CO (se consideră că toată apa adăugată se consumă în procesul de transformare a CO la CO_2). 2) Masa apei adăugată/m^3 (c.n.) gaz de sinteză (inițial). 3) Masa amestecului de sinteză $N_2 : H_2 = 1 : 3$ (molar) care s-ar obține prin amestecarea unui volum de hidrogen egal cu cel dintr-un m^3 amestec gazos final de mai sus, cu cantitatea corespunzătoare de azot.

4. La purificarea gazelor brute de sinteză, avînd compoziția volumetrică: 60,5% H_2, 20,2% N_2, 4,0% CO, 14,8% CO_2 și 0,5% CH_4, prin spălare cu azot lichid, are loc condensarea totală, cu dizolvare, a CO, CO_2 și CH_4 din amestec. Să se calculeze compoziția procentuală de masă a amestecului gazos rezultat în urma purificării.

5. Un amestec gazos rezultat la echilibru, în procesul de sinteză a amoniacului la 600°C și 300 at, conține 13,6% NH_3, restul fiind azot și hidrogen. Știind că reactanții au fost luați în raport molar $N_2 : H_2 = 1 : 3$, să se calculeze valoarea constantei de echilibru K_c.

6. Efectuînd reacția de sinteză a amoniacului din elemente, la atingerea echilibrului amestecul gazos conține 8% NH_3. Știind că amestecul gazos inițial conține 1% inert și că reactanții au fost luați în raportul molar $N_2 : H_2 = 1 : 3$, să se stabilească randamentul de formare a NH_3. Care va fi concentrația volumetrică a inertului în amestecul gazos de la echilibru?

7. La sinteza amoniacului prin procedeul la presiune înaltă (1 000 at, 500°C), gazele rezultate la o trecere prin coloana de sinteză conțin 25% NH_3 (volumetric). Se cere: 1) Presiunea parțială a amoniacului în amestecul gazos rezultat. 2) Randamentul de formare a amoniacului, dacă raportul molar $N_2 : H_2 = 1 : 3$, iar amestecul gazos rezultat conține 1,157% inert.

Scanned with OKEN Scanner

8. Prin soba de sinteză a amoniacului trec $V_1 m^3$ (c.n.)/h amestec $N_2 : H_2 = 1 : 3$ (molar). Se cere: 1) Productivitatea catalizatorului (g NH_3/l catalizator · h), dacă volumul acestuia în reactor este de V_2 m^3, iar gazele rezultate conţin a% NH_3 (volumetric). 2) Valoarea lui V_1, dacă $a = 16$, $V_2 = 1{,}1$ m^3 şi productivitatea catalizatorului $= 19 \cdot 10^3$ g NH_3/l · h.

9. Oxidarea NH_3 cu aer, la 800—850°C, pe un catalizator de platină aliată cu 10% rodiu, conduce la formarea de NO cu un randament de 94%, restul transformîndu-se în NO_2. Gazele introduse în reactorul de oxidare conţin 11% NH_3, restul fiind aer. Să se calculeze compoziţia procentuală volumetrică a amestecului gazos rezultat în urma oxidării.

10. Un amestec gazos cu compoziţia volumetrică: 10,5% NO, 1,8% NO_2, 6,4% O_2, 71,9% N_2 şi 9,4% H_2O se trimite la oxidare, avînd loc conversia totală a NO în NO_2. Se cere: 1) Compoziţia procentuală volumetrică a amestecului gazos rezultat. 2) Cantitatea de soluţie HNO_3 50% care se poate prepara / m^3 (c.n.) gaze în urma absorbţiei NO_2 în apă cu un $\eta = 99{,}8$%.

11. Să se calculeze masa acidului azotic 60% HNO_3 obţinută dintr-un m^3 (c.n.) de gaze de sinteză a oxidului de azot, cu un conţinut de 11,2% NH_3, dacă randamentul global de oxidare a amoniacului la NO_2 este de 98,5%, iar cel de la absorbţia bioxidului de azot în apă este de 99%.

12. Pentru oxidarea amoniacului, amestecul acestuia cu cantitatea corespunzătoare de aer, conform ecuaţiei stoechiometrice de reacţie, este un amestec exploziv. Să se calculeze concentraţia procentuală volumetrică a acestui amestec.

13. Se supune concentrării prin încălzire la 120°C soluţie HNO_3 50%. Ştiind că din masă distilă amestec de HNO_3 şi H_2O, cu un conţinut în masă de 68,4% HNO_3, să se calculeze consumul de soluţie HNO_3 50%/tona de acid azotic 68,4% HNO_3 fabricat, dacă $\eta = 98$%.

14. Într-o coloană de concentrare a acidului azotic se introduce acid azotic 55% HNO_3 şi acid sulfuric 96% H_2SO_4, aflaţi în raportul de mase 1 : 1,5. Se cere: 1) Ştiind că din coloană distilă acid azotic 98% HNO_3, să se calculeze concentraţia acidului sulfuric rezultat, dacă 8% din HNO_3 se descompune în oxizi de azot. 2) Consumurile de acid azotic 55% HNO_3 şi acid sulfuric 96% H_2SO_4, raportate la o tonă de acid azotic 98% HNO_3 fabricat.

15. Pentru fabricarea unei tone de soluţie HNO_3 50% se consumă 170 kg NH_3 (fără recircularea NO rezultat de la absorbţia NO_2 în apă). Ştiind că randamentul de concentrare a acidului azotic la 98% HNO_3 este a (o parte din HNO_3 descompunîndu-se în oxizi de azot în timpul acestei operaţii), să se calculeze randamentele de fabricaţie a acidului azotic diluat şi a celui concentrat.

16. Prin introducerea de bioxid de azot în soluţie apoasă de hidroxid de sodiu se formează azotit şi azotat de sodiu. Ştiind că s-au folosit 10 kg soluţie NaOH 20% şi că soluţia rezultată conţine 11% NaOH netransformat, să se stabilească volumul (c.n.) de NO_2 consumat şi cantităţile de azotit şi azotat de sodiu care s-au format.

3.4. TEHNOLOGIA ÎNGRĂŞĂMINTELOR MINERALE

Dintre numeroasele elemente indispensabile creşterii plantelor, *azotul, fosforul şi potasiul constituie elementele principale* (sau *fertilizante de bază*) Îngrăşămintele chimice sînt produse care au în compoziţia lor cel puţin unul din aceste elemente principale, sub o formă asimilabilă pentru plante, într-o cantitate determinată. Calitatea unui îngrăşămînt se apreciază după procentul de substanţă nutritivă solubilă în apă (în unele cazuri în acid citric

Scanned with OKEN Scanner

sau citrat de amoniu). Originea îngrășămintelor chimice poate fi organică sau minerală. Din punct de vedere tehnologic, îngrășămintele minerale se pot clasifica în:

Îngrășăminte simple, care conțin un singur element principal nutritiv:

— *cu azot*: azotatul de amoniu, nitrocalcarul ($NH_4NO_3+CaCO_3$), ureea, amoniacul lichid, cianamida de calciu ($CaCN_2$), sulfatul de amoniu și clorura de amoniu;

— *cu fosfor*: superfosfatul simplu ($Ca(H_2PO_4)_2+CaCO_4$), superfosfatul concentrat (sau dublu: $Ca(H_2PO_4)_2$ lipsit de $CaSO_4$), fosfatul monoacid de calciu (sau precipitatul: $CaHPO_4$) și fosfații termici, care pot fi alcalini (obținuți prin topirea unui fosfat natural cu nisip și carbonat de sodiu) sau magnezieni (obținuți prin topirea unui fosfat natural cu un silicat de magneziu, nisip și cenușă de pirită);

— *cu potasiu*: sulfatul de potasiu, clorură de potasiu.

Îngrășăminte complexe, care conțin două sau mai multe elemente principale nutritive: fosfații de amoniu ($NH_4H_2PO_4$), ($(NH_4)_2HPO_4$ sau amestecul lor numit „amofos"), azotatul de potasiu, nitrofosfații (obținuți prin atacul direct al fosfaților naturali cu acid azotic sau cu amestecuri de acizi: azotic+fosforic, azotic+sulfuric etc.)

Îngrășăminte mixte, rezultate prin amestecarea într-o anumită proporție a unor îngrășăminte simple sau compuse și care pot fi de diverse tipuri (NP, NPK etc), în funcție de elementele principale nutritive pe care le conțin.

Îngrășămintele comerciale sînt apreciate după conținutul lor în azot, fosfor și potasiu, asimilabil de către plante, exprimat în procente de masă sub formă de N%, P_2O_5% și respectiv K_2O%. De exemplu, un îngrășământ complex de tip NPK cu formula 10—15—12 conține sub o formă asimilabilă un minimum garantat de 10% N, 15% P_2O_5 și 12% K_2O, adică 10% N, 6,55% P și respectiv 9,96% K.

În calculele tehnologice, pentru prepararea unui îngrășământ cu o anumită compoziție în elementele principale nutritive, se ține seama de natura materiilor prime utilizate, compoziția și puritatea lor, randamentele reacțiilor etc.

Exemplu

Se fabrică 2,94 t superfosfat simplu comercializabil, cu un conținut de 18,36% P_2O_5 asimilabil, utilizînd ca materii prime o fosforită cu x% P_2O_5 și acid sulfuric 96% H_2SO_4, care se diluează cu apă pînă la concentrația de 68% H_2SO_4. Se dau următoarele caracteristici ale procesului tehnologic aplicat:

— gradul de dezagregare al fosforitei = 90%;

— pierderile de fosforită la manipulare (descărcare, măcinare etc.) = 0,3%;

— consumul specific de acid sulfuric = 397,959 kg/tona de superfosfat;

— cantitatea totală de gaze fluorurate și vapori de apă care se degajă la dezagregare, în camera de reacție și în timpul „maturizării" = 205,612 kg/tona de superfosfat.

Se cere: 1) Să se stabilească cantitățile de materii prime utilizate în fabricație. 2) Concentrația x% P_2O_5 a fosforitei folosite. 3) Compoziția procentuală de masă în substanță activă a fosforitei utilizate și a superfosfatului fabricat.

Rezolvare

1) *Cantitatea de acid sulfuric* 96% H_2SO_4 *utilizat* $= 397{,}959 \cdot \frac{100}{96} \cdot 2{,}94 = 1\ 218{,}749$ kg.

Cantitatea de acid sulfuric 68% H_2SO_4 preparat $= 397{,}959 \cdot \frac{100}{68} \cdot 2{,}94 = 1\ 720{,}587$ kg.

Scanned with OKEN Scanner

Cantitatea de apă necesară diluării acidului sulfuric 96% H_2SO_4 = 1 218,749—1 720,587 = = 501,838 kg.

Cantitatea de gaze fluorurate și vapori de apă degajată = 205,612 · 2,94 = 604,5 kg.

Cantitatea de fosforită intrată la dezagregare = 2 940 + 604,5 — 1 720,587 = 1 823,913 kg.

Cantitatea totală de fosforită necesară = $1\,823{,}913 \cdot \frac{100{,}3}{100} = 1\,829{,}385$ kg.

Pierderi de fosforită la manipularea acesteia = 1 829,385 — 1 823,913 = 5,472 kg.

2) Cantitatea de fosforită dezagregată = $1\,823{,}913 \cdot \frac{93}{100} = 1\,641{,}522$ kg.

Cantitatea de P_2O_5 asimilabil din superfosfat, provenit din fosforita dezagregată = $= 2\,940 \cdot \frac{18{,}36}{100} = 539{,}784$ kg.

Concentrația x% P_2O_5 a fosforitei utilizate = $\frac{539{,}784}{1\,641{,}522} \cdot 100 = 32{,}88\%$.

3) $M_{Ca_3(PO_4)_2} = 310$ % $Ca_3(PO_4)_2$ în fosforită = $\frac{32{,}88 \cdot 310}{142} = 71{,}78$,

$M_{Ca(H_2PO_4)_2} = 234$ % $Ca(H_2PO_4)_2$ în superfosfat = $\frac{18{,}36 \cdot 234}{142} = 30{,}25$.

Probleme propuse

1. Fabricarea industrială a azotatului de amoniu constă în neutralizarea acidului azotic cu amoniac, urmată de concentrarea soluției formate, granularea și uscarea produsului obținut. Într-o variantă a acestui procedeu se lucrează la 120°C, cu acid azotic 55% HNO_3 și amoniac gazos sub presiune de 2 at. Soluția rezultată se trimite la evaporare, unde se aduce la concentrația de 98% NH_4NO_3, prezentîndu-se ca o topitură fierbinte; prin granularea acesteia se obține produsul finit, de concentrație 99,8% NH_4NO_3, restul fiind umiditate. Se cere: 1) Consumurile de acid azotic 55% HNO_3 și amoniac gazos de 2 at și 120°C, pentru o tonă de produs finit obținut. 2) Cantitatea de apă care trebuie evaporată la fabricarea unei tone de produs finit, în condițiile descrise. 3) Cantitatea de nitrocalcar obținută prin amestecarea unei tone de produs finit cu calcar de 92% puritate, cunoscînd raportul de mase al componenților, $NH_4NO_3 : CaCO_3 = 3 : 2$.

2. Se fabrică 3,6 t uree cu un conținut de 46% N, prin încălzirea unui amestec de $NH_3 : CO_2 = 4 : 1$ (molar), la 200°C și 180 at. Randamentul de transformare al gazelor de sinteză este de 80%. Considerînd că impuritățile care însoțesc ureea obținută sînt constituite din părți egale de carbamat de amoniu ($H_2NCOONH_4$) și carbonat de amoniu, se cere: 1) Să se stabilească cantitățile de NH_3 și CO_2 necesare în fabricație. 2) Raportul molar $NH_3 : CO_2$ în amestecul gazos nereacționat. 3) Cantitatea de apă necesară obținerii unei soluții $(NH_4)_2CO_3$ 40% prin absorbția în apă a amestecului gazos nereacționat și volumul (c.n.) de gaz în exces, recuperat în proporție de 90% în urma acestei operații, restul rămînînd dizolvat în apă împreună cu carbonatul de amoniu format.

3. Principalele reacții care au loc la descompunerea unei fosforite pentru obținerea superfosfatului simplu sînt:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 2H_2SO_4 \longrightarrow Ca(H_2PO_4)_2 + 2\,CaSO_4$$

$$CaCO_3 + H_2SO_4 \longrightarrow CaSO_4 + CO_2\uparrow + H_2O$$

$$R_2O_3 + H_2SO_4 \longrightarrow R_2(SO_4)_3 + 3\,H_2O \qquad (R = Al,\ Fe)$$

Compoziția oxidică a principalilor componenți ai concentratului rezultat prin flotația fosforitei respective este de 30,1% P_2O_5, 6% CO_2, 1,16% Al_2O_3 și 0,93% Fe_2O_3. Norma reală a consumului de acid sulfuric, determinată experimental în laborator, pentru descompunerea concentratului de fosforită depășește cu 5% valoarea normei stoechiometrice calculată

Scanned with OKEN Scanner

numai pe baza conținutului în P_2O_5. Se cere: 1) Cantitatea de acid sulfuric 67% H_2SO_4 necesară descompunerii a 1 800 kg concentrat de fosforită. 2) Consumul suplimentar de H_2SO_4, în afara reacțiilor prezentate, determinat de celelalte substanțe (impurități) însoțitoare din concentrat. 3) Masa superfosfatului obținut, considerînd că la fabricarea lui se degajă numai CO_2 și conținutul procentual de P_2O_5 asimilabil, sub formă de fosfat monocalcic.

4. Obținerea *superfosfatului simplu* din fluoroapatită are loc după reacția principală globală:

$$2Ca_5(PO_4)_3F + 7H_2SO_4 \longrightarrow 3Ca(H_2PO_4)_2 + 7CaSO_4 + 2HF$$

Fluoroapatita utilizată conține 38,9% P_2O_5, iar acidul sulfuric are concentrația 70% H_2SO_4. Consumul suplimentar de acid sulfuric, determinat de substanțele însoțitoare din minereu, depășește cu 3% valoarea normei stoechiometrice calculată pe baza conținutului în P_2O_5 al fluoroapatitei respective. O parte din HF rezultat formează SiF_4 cu SiO_2 prezent ca impuritate în minereu; 60% din SiF_4 trece în acid hexafluorosilicic, H_2SiF_6, prin reacție cu restul de HF, transformîndu-se apoi în hexafluorosilicați care rămîn în masa îngrășămîntului preparat, iar 40% din SiF_4 se degajă sub formă gazoasă, fiind absorbită în turnuri stropite cu apă, dînd H_2SiF_6 și gel de silice ($SiO_2 \cdot H_2O$). Se cere: 1) Cantitatea de acid sulfuric 70% H_2SO_4 consumat/tona de fluoroapatită. 2) Cantitatea de fosfat monocalcic cristalizat, $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$, existent în masa de superfosfat fabricat/tona de fluoroapatită. 3) Cantitatea de Na_2SiF_6 care se poate prepara cu H_2SiF_6 format prin absorbția SiF_4 recuperate în apă/tona de fluoroapatită.

5. Se tratează 800 kg fluoroapatită avînd un conținut de 34,84% P_2O_5 cu acid fosforic 69% H_3PO_4, în scopul preparării *superfosfatului concentrat*. Reacția principală care are loc este următoarea:

$$Ca_5(PO_4)_3F + 7H_3PO_4 \longrightarrow 5Ca(H_2PO_4)_2 + HF$$

Acidul fosforic se utilizează în exces de 10% față de cantitatea stoechiometric corespunzătoare celei care rezultă din reacția prezentată, o parte din exces fiind consumată de substanțele însoțitoare de minereu ($CaCO_3$, Al_2O_3, Fe_2O_3 etc.). Din HF rezultat, 30% se degajă sub formă de SiF_4 (formată în reacția dintre HF și SiO_2 din minereu) mergînd la absorbție în apă, restul rămînînd în masă sub formă de hexafluorosilicați; de asemenea, se mai degajă 1,018 m^3 (c.n.) CO_2, provenit din reacția

$$CaCO_3 + 2\,H_3PO_4 \longrightarrow Ca(H_2PO_4)_2 + CO_2\uparrow + H_2O$$

Se cere: 1) Conținutul procentual de $Ca_5(PO_4)_3F$ și $CaCO_3$ în fluoroapatită. 2) Cantitatea de acid fosforic 69% H_3PO_4 utilizată. 3) Cantitatea de SiF_4 degajată. 4) Masa superfosfatului obținut și conținutul său procentual în P_2O_5 asimilabil sub formă de fosfat monocalcic monohidratat.

6. O cantitate de 1 200 kg *superfosfat concentrat*, lipsit de sulfat de calciu, avînd un conținut de 48% P_2O_5 și 4% H_3PO_4 liber, se supune amonizei (tratare cu amoniac) în scopul îmbunătățirii calității îngrășămîntului respectiv prin corectarea acidității libere a acestuia. Operația se desfășoară la temperatura camerei (pentru evitarea formării fosfatului tricalcic insolubil), după următoarele reacții:

$$Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O + NH_3 \longrightarrow CaHPO_4 + NH_4H_2PO_4 + H_2O$$

$$H_3PO_4 + NH_3 \longrightarrow NH_4H_2PO_4$$

Se cere: 1) Cantitatea de soluție NH_3 25% consumată. 2) Conținutul procentual de $CaHPO_4$ și $NH_4H_2PO_4$ în masa de superfosfat amonizat care rezultă.

7. La amoniza unui *superfosfat simplu* au avut loc următoarele reacții:

$$Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O + CaSO_4 + 2NH_3 \longrightarrow 2CaHPO_4 + (NH_4)_2SO_4 + H_2O$$

$$H_2SO_4 + 2NH_3 \longrightarrow (NH_4)_2SO_4$$

Scanned with OKEN Scanner

Considerînd că se prelucrează o tonă de superfosfat simplu, avînd un conținut de 0,04% H_2SO_4 liber, 20% P_2O_5 asimilabil sub forma fosfatului monocalcic monohidrat și raportul molar $Ca(H_2PO_4) \cdot H_2O : CaSO_4 = 3 : 7{,}1$ se cere: 1) Cantitatea de soluție NH_3 25% consumată. 2) Conținutul procentual de $CaSO_4$ în masa superfosfatului amonizat rezultat.

8. Se tratează 400 kg făină de oase, degresate și măcinate, avînd compoziția 83% $Ca_3(PO_4)_2$, 5% $CaHPO_4$, 3% $Mg_3(PO_4)_2$, 6,5% $CaCO_3$, 1,5% CaF_2 și 1% MnO, cu cantitatea echivalentă de soluție HCl 32%; masa obținută se tratează apoi cu lapte de var în scopul preparării îngrășămîntului *precipitat*, prin transformarea acidului fosforic în fosfat secundar de calciu cristalizat, $CaHPO_4 \cdot 2\,H_2O$. Se cere: 1) Cantitatea de soluție HCl 32% consumată. 2) Cantitatea de $CaHPO_4 \cdot 2\,H_2O$ format. 3) Conținutul procentual de P_2O_5 al masei, considerînd că a avut loc degajarea completă a CO_2 și HF format, după tratarea materiei prime cu soluția de acid clorhidric. Cîtă apă trebuie evaporată pentru ca îngrășămîntul obținut să conțină 42% P_2O_5 asimilabil, sub formă de $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$?

9. Se fabrică 1,5 t termofosfat alcalin, cu formula $3CaNaPO_4 \cdot Ca_2SiO_4 \cdot NaF$, avînd un conținut de 30% P_2O_5 asimilabil sub formă de $CaNaPO_4$, prin topirea la 1 200°C în cuptoare rotative a unui amestec de fluoroapatită (30,8% P_2O_5), nisip (85% SiO_2) și carbonat de sodiu (95% Na_2CO_3), conform ecuației globale:

$$Ca_5(PO_4)_3F + 2Na_2CO_3 + SiO_2 \longrightarrow 3CaNaPO_4 + Ca_2SiO_4 + NaF + 2\,CO_2\uparrow$$

Se cere: 1) Să se stabilească cantitățile de materii prime necesare în fabricație. 2) Scăderea procentuală de masă care a avut loc la calcinarea materiilor prime, pentru obținerea termofosfatului alcalin cerut.

10. Se fabrică îngrășămînt complex *nitrofosfat*, avînd în compoziția sa $NH_4H_2PO_4$, $(NH_4)_2HPO_4$, NH_4NO_3, $CaHPO_4$ și alte substanțe (impurități), folosind ca materie primă 750 kg fluoroapatită cu un conținut de 32,6% P_2O_5 (fig. 3-2).

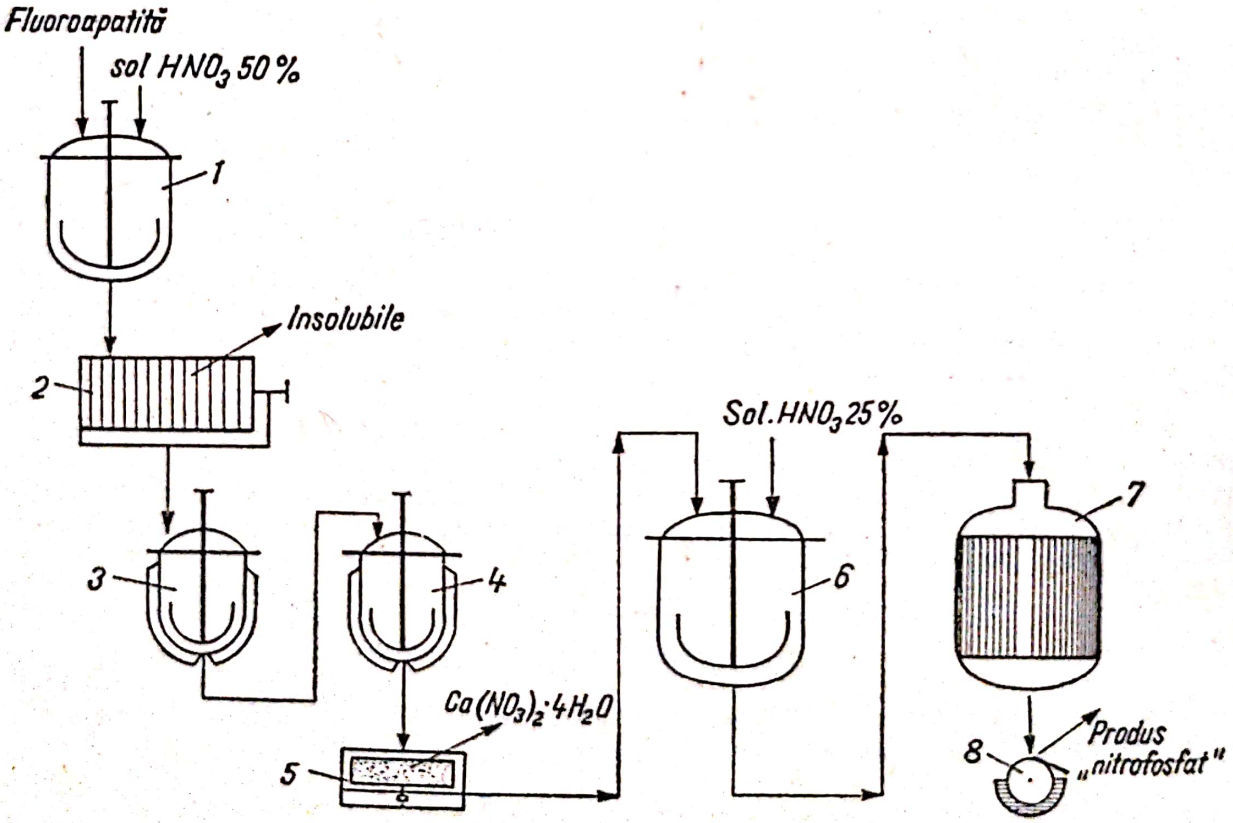


Fig. 3.2. Instalație de fabricare a nitrofosfaților prin procedeul nitric:
1 — vas de atac a fluoroapatitei; *2* — filtru presă; *3* — vas de răcire; *4* — cristalizor; *5* — centrifugă; *6* — vas de amoniză; *7* — evaporator; *8* — granulator.

Scanned with OKEN Scanner

În prima etapă se efectuează atacul fluoroapatitei, la 45—50°C, în vasul *1*, cu soluție HNO_3 50% luată în exces de 20% față de cantitatea teoretic necesară, conform reacției:

$$Ca_5(PO_4)_3F + 10HNO_3 \longrightarrow 5Ca(NO_3)_2 + 3H_3PO_4 + HF$$

Din excesul de acid azotic se consumă doar 90% cu impuritățile din fluoroapatită, restul rămînînd liber în masa rezultată; aceasta se trece apoi, caldă prin filtrul presă *2* care reține impuritățile insolubile (silicați etc.). Partea lichidă, obținută în urma filtrării în proporție de 98%, se răcește în vasul *3* și se depozitează în cristalizorul *4* unde se depune 80% din azotatul de calciu format, sub formă cristalizată, $Ca(NO_3)_2 \cdot 4\,H_2O$, care se separă pe centrifuga *5*, urmînd a se prelucra în continuare (spălare cu acid azotic și granulare) în scopul utilizării sale ca îngrășămînt azotos. În a doua etapă, soluția obținută în proporție de 96% în urma centrifugării se supune amonizei în vasul *6*, care are loc după următoarele reacții principale:

$$Ca(NO_3)_2 + H_3PO_4 + 2NH_3 \longrightarrow 2NH_4NO_3 + CaHPO_4$$

$$H_3PO_4 \text{ (restul)} + NH_3 \longrightarrow NH_4H_2PO_4^*$$

$$HNO_3 \text{ (restul din excesul inițial)} + NH_3 \longrightarrow NH_4NO_3$$

$$NH_4H_2PO_4 \text{ (10\% din cantitatea* formată)} + NH_3 \longrightarrow (NH_4)_2HPO_4$$

Masa rezultată în urma amonizei se supune concentrării în evaporatorul *7*, granulării și uscării în dispozitivul *8*, obținîndu-se cu un randament de 99% pe aceste ultime operații o cantitate de 619,2 kg produs final. Se cere: 1) Cantitatea de soluție HNO_3 50% necesară în fabricație. 2) Cantitatea de $Ca(NO_3)_2 \cdot 4\,H_2O$ depus prin cristalizare. 3) Cantitatea de soluție NH_3 25% necesară în procesul de amoniză, știind că 5% din aceasta este consumată de alte substanțe (acide) prezente în masă, în afara celor din reacțiile principale arătate mai înainte. 4) Puritatea produsului preparat și compoziția în N% și P_2O_5% a acestuia. 5) De ce cantitate de NH_4NO_3 este nevoie pentru a prepara prin amestecare cu jumătate din cantitatea de produs obținută un alt îngrășămînt care să aibă egal procentul de N cu cel de P_2O_5 și care este valoarea acestui procent? 6) Cealaltă jumătate din produsul obținut se amestecă cu 30 kg KCl sub formă de soluție concentrată și apoi se usucă; care este compoziția în N%, P_2O_5% și K_2O% a îngrășămîntului mixt NPK astfel preparat.

11. Ce cantități de sulfat de amoniu (19,8% N, superfosfat (20% P_2O_5), sulfat de potasiu (51,2% K_2O) și steril (material de umplutură, pentru corecție) trebuie amestecate pentru prepararea a 800 kg de îngrășămînt mixt care să conțină 6% N, 10% P_2O_5 și 8% K_2O?

3.5. TEHNOLOGIA PRODUSELOR SODICE

Cele mai importante produse sodice fabricate în tonaj mare indlstrial sînt *carbonatul de sodiu* (anhidru, numit sodă calcinată și cel cristalizat) și *hidroxidul de sodiu* (soda caustică), iar în măsură mai mică *bicarbonatul de sodiu* și *silicatul de sodiu*. Materiile prime sînt *sarea* și *calcarul*.

Carbonatul de sodiu, pe lîngă numeroasele sale utilizări ca reactiv, constituie și materie primă de fabricare a celorlalte produse sodice. Obținerea lui industrială se face prin procedeul amoniacal (Solvay), care a înlocuit vechiul procedeu Leblanc.

Hidroxidul de sodiu se fabrică prin caustificarea sodei (reacția cu hidroxid de calciu a soluțiilor de carbonat de sodiu); rezultă și din procesul de electroliză a soluțiilor apoase de clorură de sodiu, prin diferite procedee (cu diafragmă, cu catod de mercur).

Scanned with OKEN Scanner

Bicarbonatul de sodiu (pur) se obține prin tratarea soluțiilor (purificate) de carbonat de sodiu cu bioxid de carbon (de asemenea, purificat).

Silicatul de sodiu, numit și „sticla solubilă", se obține prin topirea bioxidului de siliciu cu carbonat de sodiu, amestecați într-un anumit raport.

În calculele referitoare la tehnologia de fabricație a diferitelor produse sodice se ține seama de compoziția materiilor prime și aducerea lor la gradul de puritate necesar, randamentele de fabricație pe faze, recuperarea și recircularea unora dintre materiile prime, purificarea compușilor obținuți etc.

Exemple

1. Se supun purificării, în vederea fabricării carbonatului de sodiu prin procedeul Solvay, un volum de 5 m^3 saramură brută (ρ=1,205 g/ml) cu compoziția: 310,5 g/l NaCl, 3,5 g/l $CaSO_4$ și 0,14 g/l $MgCl_2$; aceasta se tratează cu soluție NaOH 20% și soluție Na_2CO_3 2,5% și 23% NaCl, având loc reacțiile:

$$MgCl_2 + 2\,NaOH \longrightarrow \downarrow Mg(OH)_2 + 2\,NaCl$$

$$CaSO_4 + Na_2CO_3 \longrightarrow \downarrow CaCO_3 + Na_2SO_4$$

Nămolul decantat cîntărește 60 kg și are compoziția: 21,15% $CaCO_3$, 0,7% $Mg(OH)_2$, 5% Na_2SO_4, 8% NaCl, restul fiind apă. Excesul de reactivi determină prezența în saramura purificată a 0,3 g/l NaOH și 0,15 g/l Na_2CO_3. Știind că s-au obținut 5,6 m^3 de saramură purificată, se cere: 1) Consumul de soluție NaOH 10%, respectiv de soluție Na_2CO_3 2,5% și 23% NaCl/m^3 de saramură purificată. 2) Compoziția în g/l a saramurei purificate. 3) Densitatea saramurei purificate.

Rezolvare

1) $M_{MgCl_2}=95$, $M_{NaOH}=40$, $M_{Mg(OH)_2}=58$, $M_{NaCl}=58{,}5$

$M_{CaSO_4}=136$, $M_{Na_2CO_3}=106$, $M_{CaCO_3}=100$, $M_{Na_2SO_4}=142$

$5\,000 \cdot 1{,}025 = 6\,025$ kg saramură brută, care conține: $310{,}5 \cdot 5 = 1\,552{,}5$ kg NaCl; $3{,}5 \cdot 5 = 17{,}5$ kg $CaSO_4$; $0{,}14 \cdot 5 = 0{,}7$ kg $MgCl_2$ și $6\,025 - (1\,552{,}5 + 17{,}5 + 0{,}7) = 4\,454{,}3$ kg apă.

Conform reacțiilor date:

$$\frac{0{,}7 \cdot 80}{95} = 0{,}59 \text{ kg NaOH consumat}; \quad \frac{0{,}7 \cdot 58}{95} = 0{,}427 \text{ kg } Mg(OH)_2 \text{ format};$$

$$\frac{0{,}7 \cdot 117}{95} = 0{,}862 \text{ kg NaCl formată}; \quad \frac{17{,}5 \cdot 106}{136} = 13{,}64 \text{ kg } Na_2CO_3 \text{ consumat};$$

$$\frac{17{,}5 \cdot 100}{136} = 12{,}867 \text{ kg } CaCO_3 \text{ format}; \quad \frac{17{,}5 \cdot 142}{136} = 18{,}272\ Na_2SO_4 \text{ format}.$$

Saramura purificată conține: $0{,}3 \cdot 5{,}6 = 1{,}68$ kg NaOH și $0{,}15 \cdot 5{,}6 = 0{,}84$ kg Na_2CO_3

$m_{NaOH} = 0{,}59 + 1{,}68 = 2{,}27$ kg ... $2{,}27 \cdot \frac{100}{20} = 11{,}35$ kg sol. NaOH 20%

$m_{Na_2CO_3} = 13{,}64 + 0{,}84 = 14{,}48$ kg ... $14{,}48 \cdot \frac{100}{2{,}5} = 579{,}2$ kg sol. Na_2CO_3 2,5% (și 23% NaCl; conține 133,216 kg NaCl).

Consumurile vor fi: $11{,}35/5{,}6 \approx 2{,}027$ kg sol. NaOH 20%/m^3 saramură purificată
$579{,}2/5{,}6 \approx 103{,}428$ kg sol. Na_2CO_3 2,5% (și 23% NaCl)/m^3 saramură purificată

Scanned with OKEN Scanner

2) Nămolul decantat conține: $60 \cdot \frac{21,15}{100} = 12,69$ kg $CaCO_3$; $60 \cdot \frac{0,7}{100} = 0,42$ kg $Mg(OH)_2$; $60 \cdot \frac{5}{100} = 3$ kg Na_2SO_4; $60 \cdot \frac{8}{100} = 4,8$ kg NaCl și $60-(12,69+0,42+3+4,8)=39,09$ kg apă.

Deci, saramura purificată va conține:

$1\,552,5+0,862+133,216-4,8=1\,681,278$ kg NaCl ..... $1\,681,278/5,6 \approx 300,2$ g/l NaCl

$18,272-3=15,272$ kg Na_2SO_4 ..... $15,272/5,6 \approx 2,7$ g/l Na_2SO_4

$12,867-12,690=0,177$ kg $CaCO_3$ ..... $0,177/5,6 \approx 0,031$ g/l $CaCO_3$

$0,427-0,420=0,007$ kg $Mg(OH)_2$ ..... $0,007/5,6 \approx 0,001$ g/l $Mg(OH)_2$

1,68 kg NaOH ..... $1,68/5,6 \approx 0,3$ g/l NaOH

0,84 kg Na_2CO_3 ..... $0,84/5,6 \approx 0,15$ g/l Na_2CO_3

Total = 1 699,254 kg

3) $6\,025+11,35+579,2-50=6\,565,55$ kg saramură purificată

$$\rho = \frac{6\,565,55}{5\,600} \approx 1,172 \text{ g/ml}$$

2. Volumul de 5,6 m^3 saramură purificată, cu compoziția dată la exemplu 1, se supune operației de saturare cu amoniac prin tratare cu gaze amoniacale, avînd compoziția volumetrică: 65% NH_3, 12% CO_2, 22,2% H_2O și 0,8% aer, provenite de la secția de recuperare a amoniacului; rezultă o soluție care conține $NH_3 : NaCl = 1,1 : 1$ (molar). Considerînd că în urma acestei operații doar aerul din gazele amoniacale rămîne neabsorbit, se cere: 1) Volumul (c.n.) de gaze amoniacale necesar saturării saramurei purificate. 2) Masa și compoziția în kg a soluției rezultate.

Rezolvare

1) Din exemplul 1 se cunoaște cantitatea de NaCl existentă în 5,6 m^3 saramură purificată, $m_{NaCl} = 1\,681,278$ kg; deoarece soluția saturată are $n_{NH_3} : 1\,681,278/58,5 = 1,1 : 1$, rezultă $n_{NH_3} = 31,613$ kmoli; $V_{gaze\ am.} = 31,613 \cdot 22,4 \cdot \frac{100}{65} = 1\,089,432$ m^3.

2) $m_{NH_3} = 31,613 \cdot 17 = 537,421$ kg; $m_{CO_2} = 1\,089,432 \cdot \frac{12}{100} \cdot \frac{1}{22,4} \cdot 44 = 256,795$ kg

$m_{H_2O\ (din\ gaze\ am.)} = 1\,089,432 \cdot \frac{22,2}{100} \cdot \frac{1}{22,4} \cdot 18 = 194,347$ kg

$m_{sol.\ am.} = 6\,565,55+537,421+256,795+194,347 = 7\,554,113$ kg (saramură amoniacală).

Reacții care au loc:

$CO_2 + 2NaOH \longrightarrow Na_2CO_3 + H_2O$

44 kg ..... 80 kg ..... 106 kg ..... 18 kg

$x = 0,921$ kg ..... 1,68 kg ..... $y = 2,226$ kg .... $z = 0,378$ kg

$CO_2 + Mg(OH)_2 \longrightarrow MgCO_3 + H_2O$

44 kg ..... 58 kg ..... 84 kg ..... 18 kg

$x_1 \approx 0,005$ kg ..... 0,007 kg .... $y_1 \approx 0,01$ kg ..... $z_1 \approx 0,002$ kg

$$CO_2 + H_2O + 2NH_3 \longrightarrow (NH_4)_2CO_3$$

44 kg .....18 kg .....34 kg.....96 kg

256,795—(0,924+0,005)=255,866 kg ... z_2=104,672 kg ... u=197,715 kg ... v=558,253 kg

Soluția rezultată este formată din: 1 681,278 kg NaCl; 15,272 kg Na_2SO_4; 0,177 kg $CaCO_3$; 0,84+2,226=3,066 kg Na_2CO_3; 0,01 kg $MgCO_3$; 558,253 kg $(NH_4)_2CO_3$; 537,421—197,715= =339,706 kg NH_3; 6 565,55—1 699,254+194,347+0,378+0,002—104,672=4 956,351 kg H_2O. Însumînd toate aceste cantități de substanțe rezultă 7 554,113 kg saramură amoniacală.

3. Cele 7 554,113 kg saramură amoniacală, obținute anterior se supun carbonatării în vederea obținerii bicarbonatului de sodiu, conform următoarelor reacții:

$$CO_2+H_2O+2NH_3 \longrightarrow (NH_4)_2CO_3$$

$$(NH_4)_2CO_3+CO_2+H_2O \longrightarrow 2\,NH_4HCO_3$$

$$NH_4HCO_3+NaCl \longrightarrow \downarrow NaHCO_3+NH_4Cl$$

Conversia $(NH_4)_2CO_3$ în NH_4HCO_3 este de 82%, iar cea de transformare a NaCl în $NaHCO_3$ este de 74%. Se cere: 1) Volumul (c.n.) de CO_2 consumat, cantitățile de $NaHCO_3$ și NH_4Cl formate și cantitatea de NH_4HCO_3 nereacționat. 2) Cunoscînd că în procesul de carbonatare a saramurei amoniacale s-a utilizat un gaz cu un conținut de 70% CO_2, preparat prin amestecarea gazelor de la calcinarea $NaHCO_3$, care conțin 90% CO_2 (restul aer), cu gazele de la cuptoarele de var, care conțin 40% CO_2 (restul 58% N_2 și 2% O_2), să se determine raportul volumetric de amestecare al acestora.

Rezolvare

1) 2·17=34 kg NH_3 ..... 22,4 m³ CO_2 .....96 kg $(NH_4)_2CO_3$

339,706 kg NH_3 .....x=223,806 m³ CO_2 .....y=959,170 kg $(NH_4)_2CO_3$

Total $(NH_4)_2CO_3$=959,170+55,253=1 517,423 kg, din care

$$1\,517{,}423 \cdot \frac{82}{100} = 1\,244{,}287 \text{ kg se transformă în } NH_4HCO_3:$$

96 kg $(NH_4)_2CO_3$ ..... 22,4 m³ CO_2 .....2·79=158 kg NH_4HCO_3

1 244,287 kg $(NH_4)_2CO_3$ .....x_1=290,333 m³ CO_2 .....z=2 047,888 kg NH_4HCO_3

S-au consumat: 223,806+290,333=514,139 m³ (c.n.) CO_2

58,5 kg NaCl.....79 kg NH_4HCO_3 .....84 kg $NaHCO_3$.....53,5 kg NH_4Cl

$1\,681{,}278 \cdot \frac{74}{100}$ kg .....z_1=1 680,128 kg .....u=1 786,465 kg .....v=1 137,808 kg

NH_4HCO_3 $NaHCO_3$ NH_4Cl

Deci, 2 047,888—1 680,128=367,76 kg NH_4HCO_3 nu reacționează

2) Se notează: x=m³ gaz cu 90% CO_2 și y=m³ gaz 40% CO_2

$$\begin{cases} x+y=514{,}139 \cdot \dfrac{100}{70} \\ \dfrac{90}{100}x+\dfrac{40}{100}y=514{,}139 \end{cases} \quad \begin{array}{l} x=440{,}69 \text{ m}^3 \\ y=293{,}794 \text{ m}^3 \end{array} \quad \frac{x}{y} \approx 1{,}5$$

4. Masa carbonatată, obținută anterior (exemplul 3), se filtrează pe un filtru rotativ cu vid; precipitatul se spală de impuritățile însoțitoare, avînd loc și pierderea prin solubilizare în apă a 3% din $NaHCO_3$. Se cere: 1) Să se determine cantitatea de sodă calcinată

Scanned with OKEN Scanner

98% Na_2CO_3 (restul fiind maximum 1% NaCl și alte săruri) obținută din $NaHCO_3$ de la filtrare și volumul (c.n.) de gaz cu 90% CO_2 (restul fiind aer) degajat. 2) Cantitatea de amoniac labil rezultată prin descompunerea termică a NH_4HCO_3 și $(NH_4)_2CO_3$ din filtrat. 3) Cantitatea de amoniac stabil care poate fi recuperată din NH_4Cl și consumul de $Ca(OH)_2$ care are loc pentru aceasta.

Rezolvare

1) $1\,786{,}465 - 1\,786{,}465 \cdot \frac{3}{100} = 1\,732{,}871$ kg $NaHCO_3$ obținut de la filtrare

$$2\,NaHCO_3 \xrightarrow{t^\circ} Na_2CO_3 + CO_2\uparrow + H_2O\uparrow$$

$2 \cdot 84 = 168$ kg ..... 106 kg ..... 22,4 m^3

1 732,871 kg ..... $x = 1093{,}359$ kg ..... $y = 231{,}049$ m^3

$$m = 1\,093{,}359 \cdot \frac{100}{98} = 1\,115{,}672 \text{ kg sodă calcinată 98\% } Na_2CO_3$$

$$V = 231{,}049 \cdot \frac{100}{90} = 256{,}721 \text{ m}^3 \text{ gaz cu 90\% } CO_2$$

2) $2\,NH_4HCO_3 \xrightarrow{t^\circ} (NH_4)CO_3 + CO_2\uparrow + H_2O$

$2 \cdot 79 = 158$ kg ..... 96 kg

367,76 kg ..... $z = 223{,}449$ kg

Total $(NH_4)_2CO_3$: 1 517,423 — 1 244,287 + 223,449 = 496,585 kg $(NH_4)_2CO_3$

$$(NH_4)_2CO_3 \xrightarrow{t^\circ} 2\,NH_3 + CO_2\uparrow + H_2O\uparrow$$

96 kg ..... 34 kg

496,585 kg ..... $u = 175{,}874$ kg NH_3 labil

3) $2\,NH_4Cl + Ca(OH)_2 \xrightarrow{t^\circ} 2\,NH_3 + 2\,H_2O + CaCl_2$

$2 \cdot 53{,}5 = 107$ kg ... 74 kg ... 34 kg

1 137,808 kg ... $v = 786{,}895$ kg ... $u_1 = 361{,}546$ kg NH_3 stabil

Probleme propuse

1. Într-un cuptor de ardere a calcarului se încarcă:

— 2 000 kg calcar cu compoziția: 94% $CaCO_3$, 0,21% $MgCO_3$, 0,06% apă și restul impurități stabile la temperatură ($CaSO_4$, SiO_2, oxizi de forma R_2O_3 etc.).

— 168 kg cocs cu 4% impurități, a căror masă scade la jumătate sub acțiunea temperaturii.

În timpul procesului se trec 1 680 m^3 (c.n.) aer prin cuptor. Randamentul de transformare al $CaCO_3$ este de 98%, în timp ce $MgCO_3$ se descompune complet. Carbonul din cocs se transformă 99% în CO_2 și restul în CO. Se cere: 1) Masa și puritatea varului obținut. 2) Volumul de CO_2 format, măsurat la 1 200°C. 3) Raportul volumetric, dintre oxigenul nevalorificat din aerul trecut prin cuptor și oxidul de carbon format. 4) Cantitatea de soluție NH_4Cl 14%, rezultată la filtrarea bicarbonatului de sodiu, care poate fi descompusă cu oxidul de calciu din varul obținut și masa amoniacului astfel recuperat, dacă se înregistrează 3% pierderi.

2. Se supune debicarbonatării o suspensie cu un conținut de 540 g/l $NaHCO_3$, prin tratare cu abur, la 100°C, obținându-se 2 m^3 soluție cu compoziția: 275 g/l Na_2CO_3, 45 g/l $NaHCO_3$ nedescompus și 900 g/l apă. Se cere: 1) Volumul suspensiei de $NaHCO_3$ supus debicarbonatării.

Scanned with OKEN Scanner

2) Randamentul de transformare a bicarbonatului în carbonat. 3) Volumul (c.n.) CO_2 rezultat. 4) Densitatea soluției obținute.

3. Se supun caustificării 1 100 kg soluție Na_2CO_3 12%, prin tratare cu var 87% CaO, la 90°C. Se cere: 1) Volumul soluției de concentrație 275 g/l Na_2CO_3 (ρ=1,22 g/ml) și cantitatea de apă necesare preparării soluției Na_2CO_3 12% date. 2) Cantitatea teoretică de var 87% CaO necesară caustificării. 3) Cantitatea de NaOH rezultată, dacă randamentul global al reacției de caustificare este de 92%. 4) Cantitatea de $Ca(OH)_2$ format care nu a reacționat. 5) Ce cantitate de apă trebuie evaporată pentru concentrarea unei tone de soluție NaOH de la 14% la 40%?

4. Se prepară bicarbonat de sodiu pur prin tratarea în contracurent într-o coloană de absorbție a unei soluții purificate care conține 185,5 g/l Na_2CO_3, cu un gaz purificat conținînd 41,8% CO_2. Se cere: 1) Să se determine volumele de reactanți consumați pentru obținerea unei tone de produs, cu compoziția 98% $NaHCO_3$ și 15% Na_2CO_3 (restul fiind apă și impurități). 2) Randamentul cu care a avut loc reacția.

5. Ce cantități de nisip cuarțos cu 98,2% SiO_2 și carbonat de sodiu cu 96% Na_2CO_3 trebuie topite împreună pentru obținerea a 1,21 tone de silicat de sodiu cu compoziția SiO_2 : Na_2O=3 : 1? Care este puritatea produsului obținut, considerînd randamentul reacției η= =100% și impuritățile din reactanți stabile la temperatură? Ce volum (c.n.) de gaz se degajă din masa de reacție?

6. La calcinarea bicarbonatului de sodiu se obține sodă calcinată cu un conținut de 99% Na_2CO_3 și 1% NaCl. Care este procentul de masă al NaCl în bicarbonatul supus calcinării?

7. Un calcinator rotativ, pentru calcinarea bicarbonatului de sodiu are lungimea de 25 m și secțiunea de 5 m^2. Știind că timpul de ședere este 50 min coeficientul de umplere 0,2, iar densitatea Na_2CO_3 este 0,53 g/cm^3, se cere să se determine producția orară de Na_2CO_3 și debitul de CO_2 degajat (în m^3/h).

3.6. TEHNOLOGIA CLORULUI ȘI A PRODUȘILOR DERIVAȚI

Dintre produșii de bază ai tehnologiei chimice anorganice clorul ocupă un loc însemnat, utilizarea lui acoperind cele mai variate domenii ale industriei în general: clorurări de compuși organici, fabricarea de derivați anorganici (prin aceasta fiind în directă legătură cu industria metalurgică), fabricarea agenților oxidanți (în special pentru industria textilă), agent de sterilizare a apelor etc.

Clorul se fabrică prin procedee chimice și electrochimice. Procedeele chimice folosesc ca materie primă acidul clorhidric, rezultat ca produs secundar de la clorurarea substitutivă a substanțelor organice, care este supus oxidării prin diferite metode (cu aer, cu agenți oxidanți etc.). Cele mai importante sînt însă procedeele electrochimice care folosesc drept materie primă clorura de sodiu; electroliza acesteia se face în mod curent în soluție apoasă (procedee cu diafragmă și cu catod de mercur) sau în topitură, cînd rezultă și alți produși importanți cum sînt: hidroxidul de sodiu, hidrogenul, clorul. În fig. 3.3 este reprezentată schematic o celulă de electroliză cu diafragmă.

Scanned with OKEN Scanner

Dintre compușii clorului cu oxigenul, cei mai importanți sînt clorura de var, $CaOCl_2$, hipocloritul de calciu $Ca(OCl)_2$, hipocloritul de sodiu, NaOCl, cloritul de sodiu, $NaClO_2$ și cloratul de potasiu $KClO_3$.

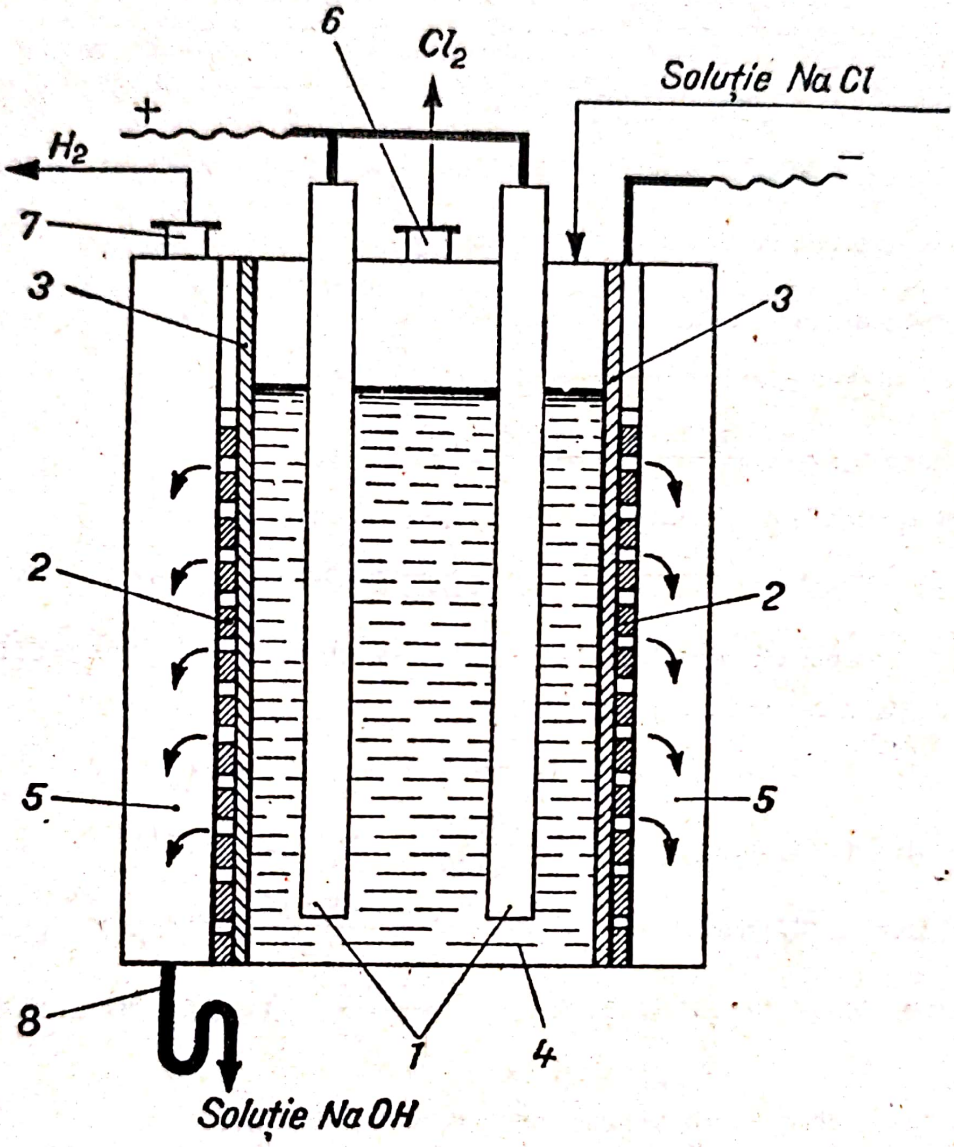


Fig. 3.3. Schema unei celule de electroliză cu diafragmă:
1 — anod; *2* — catod; *3* — diafragmă; *4* — spațiu anodic; *5* — spațiu catodic; *6* — conductă de evacuare a clorului; *7* — conductă de evacuare a hidrogenului; *8* — sifon.

Probleme rezolvate

1. La electroliza soluției concentrate de clorură de sodiu, într-o celulă cu anozi de grafit, se lucrează cu o intensitate de 1 000 A, la o tensiune de 3,8 V. Compoziția gazelor rezultate la anod este: 98% Cl_2, 1,7% CO_2 și 0,3% O_2 (în procente de masă). Se cere: 1) Să se explice proveniența O_2 și CO_2 în gazele de la anod: 2) Să se determine timpul de electroliză și energia electrică consumată pentru obținerea a 5 t de clor lichid în această celulă. 3) Considerînd că 0,01% din cantitatea de clor gazos obținută interacționează cu soluția alcalină formată, conducînd la formare de hipoclorit, să se afle cantitatea de NaClO acumulată în catolit (amestecul din spațiul catodic) după 24 h.

Scanned with OKEN Scanner

Rezolvare

1) Datorită valorilor apropiate ale potențialelor de descărcare a anionilor Cl^- și HO^- la anod, pe lîngă descărcarea preponderentă a ionilor Cl^-, are loc și descărcarea într-o mică măsură a ionilor HO^-, explicîndu-se astfel apariția oxigenului în gazul degajat; datorită folosirii anozilor de grafit, oxigenul poate interacționa cu anozii, conducînd astfel la formarea de CO_2. 2) Din compoziția gazului anodic rezultă că în 100 g gaz anodic obținut există 97 g Cl_2, 1,7 g CO_2 și 0,3 g O_2. Cum CO_2 se formează în reacția $C+O_2 \rightarrow CO_2$, rezultă că pentru 1,7 g CO_2 rezultat se consumă $1{,}7 \cdot 32/44 = 1{,}236$ g O_2. În ansamblu, se formează deci prin electroliză 97 g Cl_2 și $0{,}3+1{,}236 = 1{,}536$ g O_2, după reacțiile:

$$2Cl^- + 2e^- \longrightarrow Cl_2 \text{ și } 2HO^- + 2e^- \longrightarrow H_2O + 1/2O_2 \uparrow$$

Cantitatea totală de O_2 format, corespunzător celor 5 tone de Cl_2, este $5 \cdot \frac{1{,}536}{97} \cdot 10^3 = 79{,}175$ kg O_2. Pentru obținerea cantității de 5 tone Cl_2 și 79,175 kg O_2, este nevoie de următoarele cantități de electricitate:

— pentru clor: $q_1 = \frac{5 \cdot 10^6 \cdot 96\,500}{35{,}5} = 13\,591{,}549 \cdot 10^6$ A.s

— pentru O_2: $q_2 = \frac{79{,}175 \cdot 10^3 \cdot 96\,500}{8} = 955{,}048 \cdot 10^6$ A.s

Cantitatea totală de electricitate este: $q = q_1 + q_2 = 14\,546{,}597 \cdot 10^6$ A.s.

Timpul: $\tau = \frac{q}{I} = \frac{14\,546{,}597 \cdot 10^6 \text{ A.s}}{1\,000 \text{ A}} \cdot \frac{1 \text{ h}}{3\,600 \text{ s}} \approx 4\,040$ h.

Energia consumată: $W = UI\tau = 3{,}8\text{V} \cdot 1\,000 \text{ A} \cdot 4\,040 \text{ h} \cdot 10^{-3} \frac{\text{kw}}{\text{w}} = 15\,352$ kwh

3) Reacția de formare a hipocloritului:

$$Cl_2 + 2NaOH \longrightarrow NaClO + NaCl + H_2O$$

Cantitatea de Cl_2 formată în 24 h: $\frac{5\,000 \cdot 24}{4\,040} = 29{,}703$ kg Cl_2.

Cantitatea de Cl_2 transformată în hipoclorit: $\frac{29{,}703 \cdot 0{,}01}{100} \cdot 10^3 = 2{,}97$ g Cl_2.

Cantitatea de NaClO ($M = 74{,}5$) format: $\frac{2{,}97 \cdot 74{,}5}{71} = 3{,}116$ g NaClO în celula respectivă.

2. La electroliza clorurii de sodiu, într-o celulă cu diafragmă, se lucrează în următoarele condiții: intensitatea curentului $I = 4\,000$ A, tensiunea $U = 4$ V; compoziția catolitului: 120 g/l NaOH și 0,2 g/l NaClO; randamentul de curent se consideră $\eta_c = 100\%$. După un anumit interval de timp s-au obținut 10 tone de NaOH în catolit. Se cere: 1) Să se determine cantitatea de NaClO rezultată ca produs secundar. 2) Cantitatea de NaOH consumată pentru formarea NaClO. 3) Durata electrolizei. 4) Consumul de energie. 5) Consumul specific de energie (kwh/kg).

Rezolvare

1) Cantitatea de NaClO în catolit: $\frac{0{,}2 \cdot 10 \cdot 10^3}{20} = 16{,}666$ kg NaClO

2) $Cl_2 + 2\,NaOH \rightarrow NaClO + NaCl + H_2O$

$$m = \frac{16{,}666 \cdot 74{,}5}{80} = 15{,}52 \text{ kg NaOH consumat}$$

Scanned with OKEN Scanner

3) Cantitatea totală de NaOH = 10 000 + 15,52 = 10 015,52 kg NaOH

Cantitatea de curent electric consumată: $q = \frac{10\,015{,}52 \cdot 10^3 \cdot 96\,500}{40} = 2{,}4162 \cdot 10^1$ A.s.

Timpul: $\tau = \frac{q}{I} = \frac{2{,}4162 \cdot 10^{10} \cdot \text{A.s}}{4\,000\ \text{A}} : \frac{1\ \text{h}}{3\,600\ \text{s}} \approx 1\,678$ h

4) Energia consumată: $W = UI\tau = 4\ \text{V} \cdot 4\,000\ \text{A} \cdot 1\,678\ \text{h} \cdot 10^{-3}\ \frac{\text{kw}}{\text{w}} = 26\,848$ kwh

5) Consumul specific de energie: $W_s = \frac{W}{m_{\text{NaOH}}} = \frac{26\,848}{10\,015{,}52} \approx 2{,}68$ kwh/kg NaOH.

3. La analiza unui hipoclorit de calciu tehnic s-a găsit un conținut de 64,238% clor activ (prin clor activ se înțelege cantitatea de clor liber capabil să reacționeze cu apa punînd în libertate oxigen; se determină de obicei prin tratarea substanței respective cu un acid, cum este HCl). Știind că produsul tehnic este un amestec de $Ca(OCl)_2 \cdot 3\,H_2O$, $CaCO_3$ și $Ca(OH)_2$, iar conținutul de calciu este 23,8% (în procente de masă), se cere compoziția procentuală de masă a hipocloritului dat.

Rezolvare

x_1 = fracția molară a $Ca(OCl)_2 \cdot 3\,H_2O$ — $M_{Ca(OCl)_2 \cdot 3H_2O} = 197$

x_2 = fracția molară a $Ca(OH)_2$ — $M_{Ca(OH)_2} = 74$

x_3 = fracția molară a $CaCO_3$ — $M_{CaCO_3} = 100$

$$\begin{cases} x_1 + x_2 + x_3 = 1 \\ \dfrac{40 \cdot 100}{197x_1 + 74x_2 + 100x_3} = 23{,}8 \\ \dfrac{2 \cdot 71 \cdot x_1 \cdot 100}{197x_1 + 74x_2 + 100x_3} = 64{,}238 \end{cases} \quad \begin{array}{l} x_1 = 0{,}76 \\ x_2 = 0{,}22 \\ x_3 = 0{,}02 \end{array}$$

$197 \cdot 0{,}76 + 74 \cdot 0{,}22 + 100 \cdot 0{,}02 = 168$ părți amestec.

Compoziția procentuală de masă a amestecului va fi:

$$Ca(OCl)_2 \cdot 3\,H_2O : \frac{0{,}76 \cdot 197 \cdot 100}{168} = 89{,}12\%$$

$$Ca(OH)_2 : \frac{0{,}22 \cdot 74 \cdot 100}{168} = 9{,}69\%$$

$$CaCO_3 : \frac{0{,}02 \cdot 100 \cdot 100}{168} = 1{,}19\%$$

Probleme propuse

1. Se prepară 184,6 kg Cl_2 prin oxidarea HCl cu aer, în fază gazoasă, la 400°C, peste catalizator (topitură de clorură ferică și clorură de potasiu îmbibată pe suport de piatră ponce sau silicagel). Se cere: 1) Cantitatea de HCl necesară, cunoscînd că randamentul reacției de oxidare este $\eta = 80\%$. 2) Volumul (c.n.) de aer consumat. 3) Știind că acidul clorhidric necesar rezultă ca produs secundar la monoclorurarea substitutivă a benzenului, să se determine cantitatea corespunzătoare de benzen care a fost clorurată.

Scanned with OKEN Scanner

2. Se supune oxidării cu HNO_3, în prezența H_2SO_4 (necesar legării apei de reacție), volumul de 103,488 m^3 (c.n.) HCl, produs secundar rezultat la clorurarea substitutivă a diverșilor compuși organici. Operația are loc conform reacției:

$$2HCl+2HNO_3 \rightarrow Cl_2\uparrow +2NO_2\uparrow +2H_2O$$

Se cere: 1) Cantitatea necesară de amestec sulfonitric, cu compoziția 37% HNO_3, 55% H_2SO_4 și 8% H_2O, considerînd că numai 60% din HNO_3 se consumă. 2) Cantitatea de amestec gazos degajat și compoziția procentuală de masă a acestuia. 3) Volumul (c.n.) de Cl_2, separat prin lichefierea NO_2. 4) Masa și compoziția amestecului rezidual de acizi.

3. Se supun electrolizei, într-o celulă cu diafragmă, 0,5 m^3 soluție de clorură de sodiu de concentrație 310 g/l NaCl. La întreruperea operației, soluția conține 120 g/l NaOH și are un volum cu 25% mai mic decît soluția inițială supusă electrolizei. Se cere: 1) Concentrația în g/l a NaCl rămasă nereacționată. 2) Volumul (c.n.) produșilor degajați la electrozi. 3) Durata electrolizei, dacă s-a folosit un curent de 1 200 A, iar randamentul de curent a fost $\eta_c = 91{,}78\%$.

4. Un volum de 0,8 m^3 soluție 26% NaCl ($\rho = 1{,}197$ g/ml) se supune procesului de electroliză în celulă cu catod de mercur, pînă cînd soluția din vas ajunge la o concentrație de 22% NaCl (nereacționată). Se cere: 1) Volumul (c.n.) de clor degajat și masa soluției de NaOH 46% rezultată în vasul de dezamalgamare (vasul de descompunere cu apă a aliajului $Na \cdot Hg_n$ format în celula de electroliză). 2) Cantitatea inițială de apă din vasul de dezamalgamare și masa hidrogenului degajat în urma dezamalgamării. 3) Cantitatea de mercur recirculat, dacă amalgamul care se formează conține 0,12% Na.

5. Clorul care iese din celulele de electroliză conține vapori de apă și pentru a se evita acțiunea corosivă a acestuia se usucă în contracurent, în turnuri stropite cu acid sulfuric concentrat. Cunoscînd că se prelucrează în acest scop 100 kg clor gazos umed, care are un conținut de 42 g vapori de apă / kg, se cere: 1) Care va fi masa clorului gazos uscat obținut, care mai conține doar 0,05% vapori de apă? 2) Masa acidului sulfuric 94% H_2SO_4 necesar uscării cerute, dacă concentrația lui este permis să ajungă la minimum 80% H_2SO_4? 3) Numărul buteliilor de oțel de 20 l capacitate în care se depozitează clorul uscat și lichefiat, avînd $\rho = 1{,}557$ kg/l (urmele de umiditate prezente nu se iau în considerație).

6. Se supun electrolizei 600 kg soluție HCl 32% astfel încît de la anod se colectează 100 kg clor umed, care conține 4,2% vapori de apă (antrenați din masă). Se cere: 1) Cantitatea de hidrogen umed format, cu 2% vapori de apă (antrenați din masă). 2) Concentrația soluției reziduale de HCl, rămasă în electrolizor.

7. În industria celulozei și hîrtiei se folosesc pe scară largă industrială hipocloritul și cloratul de sodiu, ca produși de albire. Aceștia se obțin prin electroliza soluției de clorură de sodiu, modificînd însă construcția electrolizoarelor care se folosesc în mod obișnuit pentru obținerea clorului și a hidroxidului de sodiu (în principiu se elimină diafragma). Se cere: 1) Să se scrie reacțiile ionice care conduc la hipoclorit și clorat de sodiu. 2) În amestecul format va exista o concentrație mai mare de hipoclorit sau de clorat de sodiu? 3) Presupunînd că 50% din clorul rezultat într-un electrolizor, care funcționează 5 h cu un curent de 500 A, „se dizolvă" în masă, să se determine cantitatea de hidroxid de sodiu necesară obținerii hipocloritului de sodiu și cantitatea de clorat de sodiu în care acesta se poate transforma.

8. În țara noastră clorul și hidroxidul de sodiu se obțin prin electroliza clorurii de sodiu în celule cu catod de mercur și anozi de titan sau grafit, reacțiile principale fiind:

— la anod $Cl^- - e^- \rightarrow Cl$; $2\,Cl \rightarrow Cl_2$

— la anod $Na^+ + e^- \rightarrow Na$; $Na + nHg \rightarrow Na \cdot Hg_n$

Se cere: 1) Cum se explică necesitatea purificării prealabile a soluției de NaCl, pentru reducerea la minimum a concentrației ionilor metalici? 2) Cum se explică necesitatea preîncălzirii soluției de NaCl introdusă în electrolizor? 3) Ce volum (c.n.) de clor se va obține după o oră de electroliză, într-o celulă care lucrează la o sarcină de 100 000 A? 4) Ce cantitate de amalgam va trebui eliminată din electrolizor în interval de o oră? (Concentrația sodiului în amalgam este de 0,2%).

Scanned with OKEN Scanner

3.7. TEHNOLOGIA SILICAȚILOR ȘI A COMPUȘILOR OXIDICI

3.7.1. LIANȚI

Definire, clasificare. *Lianții anorganici* reprezintă materiale pulverulente care amestecate cu apa formează sisteme capabile să se întărească. Există o gamă largă de materiale liante care se pot împărți în clase distincte, în funcție de condițiile de obținere și de modul în care se întăresc.

Considerînd drept un criteriu de clasificare modul în care se întăresc, lianții anorganici pot fi grupați ca lianți aerienți și lianți hidraulici.

Lianții aerieni, constituie materiale pulverulente care în amestec cu apa formează paste ce se întăresc în aer și nu rezistă la acțiunea ulterioară a apei. În această categorie se încadrează ipsosurile, varul aerian și lianții magnezieni.

Lianții hidraulici reprezintă materiale pulverulente care formează prin amestecare cu apa paste ce se întăresc, transformîndu-se în piatră rezistentă la acțiunea apei. Din această categorie fac parte: cimentul portland, cimentul aluminos și o serie de lianți derivînd din primii doi.

Tipuri principale de lianți. Obțineri. Caracteristici compoziționale. *Lianții pe bază de ipsos* constau din puncte de vedere chimic din sulfat de calciu semihidratat sau anhidru și rezultă prin deshidratarea ghipsului la temperaturi relativ joase. Ghipsul reprezintă o rocă naturală cu largă răspîndire la noi și care este un sulfat de calciu bihidrat ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$).

Prin încălzire la temperaturi de peste 70°C ghipsul începe să piardă din apa de constituție transformîndu-se în semihidrat sau anhidrit, conform unor reacții de tipul:

$$CaSO_4 \cdot 2H_2O \xrightarrow{t>70^\circ C} CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O + 1{,}5H_2O$$

$$CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O \xrightarrow{t>210^\circ C} CaSO_4 + 0{,}5H_2O$$

Varul aerian este liantul constînd din oxid de calciu și se obține prin calcinarea calcarului la temperaturi de aproximativ 120°C. Calcarul, rocă cu conținut predominant de carbonat de calciu, se descompune la temperaturi mai mari de 900°C, după reacția

$$CaCO_3 \xrightarrow{t>898^\circ C} CaO + CO_2\uparrow$$

Prin amestecare cu apa, varul aerian suferă așa-numitul proces de stingere, constînd în hidratarea oxidului de calciu cu formare de hidroxid:

$$CaO + H_2O \longrightarrow Ca(OH)_2$$

Cimentul portland reprezintă liantul hidraulic cu cea mai largă utilizare. El rezultă prin măcinarea fină a clincherului, cu un adaos obligatoriu de ghips și alte eventuale adaosuri. Clincherul de ciment portland se obține prin arderea pînă la vitrifiere (topire parțială) a unui amestec de materii prime care

Scanned with OKEN Scanner

să satisfacă o anumită compoziție. Materiile prime folosite de obicei la obținerea clincherului sînt calcarul — rocă cu conținut predominant de carbonat de calciu, argila — un amestec de hidroaluminosilicați, marnele — roci intermediare, de compoziție între calcar și argilă.

Amestecul de materii prime destinat obținerii clincherului se realizează prin dozarea componenților în anumite proporții, impuse de caracteristicile compoziționale ale clincherului care urmează a se obține.

Din punct de vedere compozițional clincherul și deci și cimentul portland se caracterizează prin compoziție chimică și compoziție mineralogică.

Compoziția chimică a cimentului portland reprezintă conținutul procentual în principalii oxizi — CaO, SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3. Pentru cimentul portland obișnuit compoziția chimică variază, în general între următoarele limite: CaO=60—67%; SiO_2=19—24%; Al_2O_3=4—7%; Fe_2O_3=2—6%; MgO=max. 4—5%; SO_3=max. 3%; alcalii=max. 1%. O asemenea compoziție poate fi asigurată de un amestec de materii prime care să conțină aproximativ 75—80% $CaCO_2$ și 20—25%SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3.

Compoziția mineralogică a cimentului portland este dată de conținutul acestuia în principalii compuși mineralogici. Mineralele constituente ale cimentului portland pot fi grupate în următoarele trei faze mineralogice principale:

— alit — principala fază cristalină din cimentul portland, constînd în mod esențial din silicat tricalcic ($3CaO \cdot SiO_2$)[1];

— belit — a doua fază mineralogică ca pondere; constă în principal din silicat bicalcic ($2CaO \cdot SiO_2$);

— celit — fază mineralogică a cimentului portland reprezentînd soluții solide feritaluminatice cu compoziții variind în limitele $8CaO \cdot Al_2O_3Fe_2O_3$ — $2CaO \cdot Fe_2O_3$; în cimentul portland obișnuit, compoziția fazei celitice se apropie de compusul $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ (browmillerit).

Alături de aceste faze mineralogice principale, care de obicei prezintă mai multe forme polimorfe, în cimentul portland mai apar:

— masa vitroasă, reprezentînd resturi de topitură care datorită regimului de răcire bruscă nu au mai cristalizat și care umple spațiile dintre cristalele de alit, belit și celit, constituind aproximativ 20—22% într-un clincher obișnuit ars la 1450°C și răcit brusc;

— aluminatul tricalcic ($3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot$) care apare în clincherele și cimenturile mai bogate în Al_2O_3;

— oxidul de calciu liber;

— oxidul de magneziu liber;

— trialuminatul pentacalcic ($5CaO \cdot 3Al_2O_3$).

Compoziția mineralogică a clincherului de ciment portland poate fi determinată prin calcule, pe baza compoziției sale chimice, folosind relațiile de calcul stabilite de Bogue. Cu ajutorul acestor relații se determină numai conținutul în silicat tricalcic, silicat bicalcic, aluminat tricalcic și feritaluminat tetracalcic, fără a lua în considerație faza vitroasă.

---

[1] În mod uzual, se folosesc pentru desemnarea compușilor mineralogici notații prescurtate, de forma: C_3S, C_2S, C_3A, C_4AF etc., în care: C=CaO, S=SiO_2, A=Al_2O_3, F=Fe_2O_3.

Scanned with OKEN Scanner

Relaţiile care se folosesc sînt următoarele:

$$\%C_3S = 4{,}07\%\ CaO - 7{,}6\%\ SiO_2 - 6{,}72\%\ Al_2O_3 - 1{,}42\%\ Fe_2O_3 \quad (3\text{-}2)$$

$$\%C_2S = 8{,}6\%\ SiO_2 + 5{,}06\%\ Al_2O_3 + 1{,}07\%Fe_2O_3 - 3{,}05\%\ CaO \quad (3\text{-}3)$$

$$\%C_3A = 2{,}65\%\ Al_2O_3 - 1{,}69\%\ Fe_2O_3 \quad (3\text{-}4)$$

$$\%C_4AF = 3{,}04\%\ Fe_2O_3 \quad (3\text{-}5)$$

Cimentul portland poate fi caracterizat prin aşa-numiţii *moduli*, care reprezintă relaţii între principalii compuşi oxidici ai acestuia. Exprimarea modulară a compoziţiei oxidice introduce simplificări reale în caracterizarea cimenturilor, în calculul compoziţiei amestecului brut. Principalii moduli folosiţi în acest scop sînt:

— gradul de saturare în calce (calce standard), S_k, care reprezintă raportul între conţinutul real de oxid de calciu din ciment şi cantitatea de CaO necesară saturării oxizilor acizi:

$$S_k = \frac{\%\ CaO}{2{,}8\%\ SiO_2 + 1{,}1\ \%\ Al_2O_3 + 0{,}7\%\ Fe_2O_3} \quad (3\text{-}6)$$

— modulul de silice, M_{Si} definit ca raport între conţinutul de bioxid de siliciu şi suma conţinutului de oxid de aluminiu şi trioxid de fer din ciment:

$$M_{Si} = \frac{\%\ SiO_2}{\%\ Al_2O_3 + \%\ Fe_2O_3} \quad (3\text{-}7)$$

— modulul de alumină, M_{Al}, reprezintă raportul între conţinutul de Al_2O_3 şi Fe_2O_3 din ciment:

$$M_{Al} = \frac{\%\ Al_2O_3}{\%\ Fe_2O_3} \quad (3\text{-}8)$$

Modulii prezintă o reală importanţă pentru calculul amestecului brut destinat obţinerii clincherului de ciment portland. În funcţie de natura materiilor prime, amestecul brut poate consta din doi, trei sau mai mulţi componenţi. Pentru calculul compoziţiei amestecului brut se iau în consideraţie unul, doi sau toţi trei modulii, în funcţie de numărul constituienţilor care-l alcătuiesc.

În cazul cel mai simplu, al *amestecului brut constînd din doi componenţi* (unul calcaros şi unul argilos) impunîndu-se o anumită valoare pentru gradul de saturare al clincherului se consideră participarea în amestec a unuia din componenţi egală cu unitatea şi a celuilalt component egală cu x. Cunoscînd compoziţia oxidică a materiilor prime, se calculează x cu relaţia:

$$x = \frac{C_1 - S_k(2{,}8S_1 + 1{,}1A_1 + 0{,}7F_1)}{S_k(2{,}8S_2 + 1{,}1A_2 + 0{,}7F_2) - C_2} \quad (3\text{-}9)$$

în care:

x — participarea (în părţi) în amestecul brut a componentului argilos;
S_k — gradul de saturare al clincherului;
C_1, S_1, A_1, F_1 — conţinutul (%) de CaO, SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3 din calcar;
C_2, S_2, A_2, F_2 — conţinutul (%) de CaO, SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3 din argilă.

Scanned with OKEN Scanner

Cunoscînd compoziţia în părţi de masă a amestecului brut, se determină uşor compoziţia procentuală, după care se calculează compoziţia oxidică a acestuia, pentru a se verifica modulii.

Pentru calculul *amestecului brut format din trei componenţi* se impune luarea în consideraţie a doi moduli.

Se consideră participarea în amestec a componentului calcaros ca fiind egală cu unitatea a celui argilos ca fiind x şi a adaosului de corecţie y şi notînd cu:

C_1, S_1, A_1, F_1 — conţinutul în principalii oxizi pentru calcar;

C_2, S_2, A_2, F_2 — conţinutul în principalii oxizi pentru argilă;

C_3, S_3, A_3, F_3 — conţinutul în principalii oxizi pentru al treilea component, se folosesc următoarele relaţii de calcul:

$$x=\frac{C_1b_2-C_2b_1}{a_1b_2-a_2b_1} \quad (3\text{-}10) \qquad y=\frac{a_1C_2-a_2C_1}{a_1b_2-a_2b_1} \quad (3\text{-}11)$$

în care:

$$a_1=S_k(2{,}8S_2=1{,}1A_2+0{,}7F_2)-C_2$$

$$b_1=S_k'(2{,}8S_3+1{,}1A_3+0{,}7F_3)-C_3$$

$$c_1=C_1-S_k(2{,}8S_1+1{,}1A_1);$$

$$a_2=M_{Si}(A_2+F_2)-S_2;$$

$$b_2=M_{Si}(A_3+F_3)-S_3;$$

$$c_2=S_1-M_{Si}(A_1+F_1);$$

Probleme rezolvate

1. Se consideră un calcar cu conţinut de 93% $CaCO_3$, restul fiind impurităţi a căror pierdere la calcinare este de 23,3%. Prin calcinare la 1 000°C se obţine var, în care impurităţile din calcar, ca urmare a pierderilor la calcinare, apar sub formă de oxizi.

Se cere să se determine: 1) Pierderea (procentuală) la calcinare a calcarului. 2) Conţinutul procentual în CaO al varului obţinut. 3) Conţinutul procentual în alţi oxizi, al varului obţinut. 4) Cantitatea teoretică de apă consumată pentru „stingerea" unui kilogram de var. 5) Conţinutul procentual de $Ca(OH)_2$ a unui kilogram de var stins, cu cantitatea teoretică de apă.

Rezolvare

1) Decarbonatarea calcarului are loc după reacţia:

$$\underset{100}{CaCO_3} \longrightarrow \underset{56}{CaO}+\underset{44}{CO_2}\uparrow$$

Deci, pierderea la calcinare a calcarului pur este de 44%. Pierderea la calcinare a calcarului dat, va fi:

$$0{,}93\cdot 44+0{,}07\cdot 29{,}3=42{,}97\%.$$

2) Varul obţinut din 100 kg calcar va conţine:

$$0{,}93\cdot 56=52{,}08 \text{ kg oxid de calciu}$$

Ca urmare, conţinutul procentual în CaO al varului obţinut, va fi:

$$\%\,CaO=\frac{52{,}08}{100-42{,}97}\cdot 100=91{,}32.$$

Scanned with OKEN Scanner

3) Conținutul procentual în alți oxizi, al varului obținut va fi:

$$100-91{,}32=8{,}68\,\%$$

4) „Stingerea" varului reprezintă procesul de hidratare a oxidului de calciu, cu formare de hidroxid, după reacția:

$$\underset{56}{CaO}+\underset{18}{H_2O}\longrightarrow\underset{74}{Ca(OH)_2}$$

Deci, cantitatea de apă teoretic necesară pentru stingerea unui kilogram de var va fi

$$\frac{18}{56}\cdot 0{,}9132=0{,}294\text{ kg apă/kg var.}$$

5) Pentru calculul conținutului de $Ca(OH)_2$ al unui kilogram de var stins cu cantitatea de apă teoretic necesară, se calculează în primul rînd cantitatea de $Ca(OH)_2$ obținută la stingerea unui kilogram de var, folosind un raționament ca la punctul 4):

$$\frac{74}{56}\cdot 0{,}9132=1{,}207\text{kg } Ca(OH)_2$$

În calculul cantității totale de var stins, obținută dintr-un kilogram de var, trebuie să țină seama de apa legată; ca urmare, aceasta va fi:

$$1+0{,}294=1{,}294\text{ kg var stins/kg var.}$$

Conținutul procentual de $Ca(OH)_2$ în varul stins va fi deci:

$$\frac{1{,}207}{1{,}294}\cdot 100=93{,}36\,\%$$

2. La fabricarea clincherului de ciment portland se folosește un combustibil solid cu 18% cenușă. Consumul de combustibil este de 0,35 kg/kg clincher, iar din cenușa rezultată din combustibil se înglobează în clincher 75%.

Compoziția cenușii este următoarea: % SiO_2=50; % Al_2O_3=23; % Fe_2O_3=17; % CaO= =5; % alți oxizi = 5.

Amestecul brut din care se obține clincherul are compoziția chimică următoare: % CaO= =44; % SiO_2=11; % Al_2O_3=3; % Fe_2O_3=2; % alți oxizi = 2; pierderi la calcinare = 38%.

Se cere să se determine: 1) Cantitatea de cenușă înglobată de un kilogram clincher. 2) Compoziția oxidică procentuală a clincherului, considerînd înglobarea de cenușă. 3) Modulii clincherului în care a fost înglobată cenușa.

Rezolvare

1) Cantitatea de cenușă înglobată de 1 kg clincher, (dat fiind consumul specific de combustibil, conținutul său în cenușă și proporția de cenușă reținută în clincher), rezultă:

$$m_{\text{cenușă}}=0{,}18\cdot 0{,}35\cdot 0{,}75=0{,}0473\text{ kg cenușă/kg clincher.}$$

2) Compoziție oxidică a clincherului, considerînd înglobarea de cenușă, se determină luînd în considerație compoziția oxidică a clincherului curat (fără cenușă), compoziția cenușii și proporția în care ea intră în clincher. Compoziția oxidică a clincherului rezultat din amestecul brut de compoziție dată se calculează ținînd seama de pierderea la calcinare a acestuia:

100 kg amestec brut ..... (100-38) g clincher

44 g CaO ..... 62 g clincher

x ..... 100 g $\qquad x=\dfrac{44}{62}\cdot 100=71\,\%$ CaO

Scanned with OKEN Scanner

11 g SiO_2 ..... 62 g clincher

y ..... 100 g $\qquad y=\frac{11}{62}\cdot 100=17{,}75\%\ SiO_2$

3 g Al_2O_3 ..... 62 g clincher

z .....100 g $\qquad z=\frac{3}{62}\cdot 100=4{,}84\%\ Al_2O_3$

2 g Fe_2O_3 ..... 62 g clincher

u ..... 100 g $\qquad u=\frac{2}{62}\cdot 100=3{,}22\%\ Fe_2O_3$

v (alţi oxizi)=3,22 %

În clincherul cu cenuşă, conţinutul procentual în cenuşă şi clincher curat rezultă:

$m_{cenuşă}$ =0,047 kg ⟶ 4,7 % cenuşă

$m_{clincher}$ =0,952 kg ⟶ 95,3 % clincher

Deci, compoziţia oxidică a clincherului rezultă din relaţii de forma:

% CaO=0,953 · 71+0,047 · 5=67,83;	% CaO=67,83
% SiO_2=0,953 · 17,75+0,047 · 50=19,21	% SiO_2=19,21
% Al_2O_3=0,953 · 4,84+0,047 · 23=5,70;	% Al_2O_3=5,70
% Fe_2O_3=0,953 · 3,22+0,047 · 17=3,96;	% Fe_2O_3=3,96
% alţi oxizi = 0,953 · 3,22+0,047 · 5=3,30;	% alţi oxizi = 3,30.

3) Modulii clincherului cu înglobare de cenuşă rezultă din relaţiile:

$$S_k=\frac{\%\ CaO}{2{,}8\%\ SiO_2+1{,}1\ \%\ Al_2O_3+0{,}7\%\ Fe_2O_3}=\frac{67{,}83}{2{,}8\cdot 19{,}21+1{,}1\cdot 5{,}7+0{,}7\cdot 3{,}96};\quad S_k=1{,}08$$

$$M_{Si}=\frac{\%\ SiO_2}{\%\ Al_2O_3+\%\ Fe_2O_3}=\frac{19{,}21}{5{,}70+3{,}96}=1{,}98;\quad M_{Si}=1{,}98$$

$$M_{Al}=\frac{\%\ Al_2O_3}{\%\ Fe_2O_3}=\frac{5{,}70}{3{,}96}=1{,}43;\quad M_{Al}=1{,}43$$

3. Se consideră două amestecuri brute având compoziţia chimică de mai jos:

Amestecul / %	CaO	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	alţi oxizi	Pierderi la calcinare
amestecul 1	44	11	3	2	2	38
amestecul 2	40,5	14	5	2,5	3	35

Se cere să se determine: 1) Compoziţia oxidică a clincherelor care se pot obţine din fiecare din aceste amestecuri. 2) În ce proporţie trebuie considerate cele două amestecuri pentru a se obţine un clincher de ciment portland având modulul de silice M_{Si} =2,1.

Rezolvare

1) Compoziţie oxidică a clincherelor care rezultă prin arderea fiecăruia din cele două amestecuri brute se determină considerînd pierderea la calcinare a acestora:

Scanned with OKEN Scanner

Clincherul 1

P.c. = 38 % ⟶ clincher 62 %

62 g clincher conţin 44 g CaO

100 g clincher ... x_1 g CaO; $x_1 = 70{,}97$ % CaO

62 g clincher ..... 11 g SiO_2

100 g ..... y_1 ⟶ $y_1 = 17{,}74$ % SiO_2

62 g clincher ..... 3 g Al_2O_3

100 g ..... z_1 ⟶ $z_1 = 4{,}84$ % Al_2O_3

62 g clincher ..... 2 g Fe_2O_3

100 g ..... u_1 ⟶ $u_1 = 3{,}22$ % Fe_2O_3

62 g clincher ..... 2 g alţi oxizi

100 g ..... v_1 ⟶ $v_1 = 3{,}22$ % alţi oxizi

Clincherul 2

P.c. = 35 % ⟶ clincher 65 %

În mod similar ca pentru clincherul 1 se obţine:

$$x_2 = \frac{40{,}5}{65} \cdot 100 = 62{,}31\ \%\ CaO;\quad y_2 = \frac{14}{65} \cdot 100 = 21{,}54\ \%\ SiO_2;$$

$$z_2 = \frac{5}{65} 100 = 7{,}69\ \%\ Al_2O_3;\quad u_2 = \frac{2{,}5}{65} \cdot 100 = 3{,}84\ \%\ Fe_2O_3$$

$$v_2 = \frac{3}{65} \cdot 100 = 4{,}61\ \%\ \text{alţi oxizi}$$

2) $M_{Si} = 2{,}1 = \dfrac{S_0}{A_0 + F_0}$

$$S_0 = S_1 + xS_2;\ A_0 = A_1 + xA_2;\ F_0 = F_1 + xF_2$$

$$2{,}1 = \frac{S_1 + xS_2}{(A_1 + xA_2) + (F_1 + xF_2)} = \frac{11 + 14x}{(3 + 5x) + (2 + 2{,}5x)}$$

$$2{,}1 = \frac{11 + 14x}{5 + 7{,}5x};\qquad 1{,}75x = 0{,}5 \longrightarrow x = 0{,}29 \text{ părţi}$$

Deci se impune a se lua o parte amestec 1 şi 0,29 părţi amestec 2, sau, procentual 77,52 % amestec 1 şi 22,48 % amestec 2.

4. La amestecarea cimentului portland cu apa se formează ca principali produşi hidrataţi hidrosilicaţi de calciu de tip tobermoritic ($5\ CaO \cdot 6\ SiO_2 \cdot 5{,}5\ H_2O$), rezultat al unor reacţii chimice de formare: $12(3\ CaO \cdot SiO_2) + 37\ H_2O = 2(5\ CaO \cdot 6\ SiO_2 \cdot 5{,}5\ H_2O) + 26\ Ca(OH)_2$

$$12(2\ CaO \cdot SiO_2) + 25\ H_2O = 2(5\ CaO \cdot 6\ SiO_2 \cdot 5{,}5\ H_2O) + 14\ Ca(OH)_2$$

Considerînd un ciment care conţine 55 % silicat tricalcic ($3\ CaO \cdot SiO_2$) şi 20 % silicat bicalcic ($2\ CaO \cdot SiO_2$), se cere să se determine: 1) Cantitatea de hidrosilicaţi tobermoritici care rezultă prin hidratarea unui kilogram de asemenea ciment. 2) Cantitatea de apă necesară hidratării totale a silicaţilor de calciu din cimentul dat. 3) Conţinutul procentual în: CaO, SiO_2 şi H_2O al hidrosilicaţilor de tipul menţionat.

Scanned with OKEN Scanner

Rezolvare

1) 1 kg ciment — 550 g $3CaO \cdot SiO_2$ (C_3S)

200 g $3CaO \cdot SiO_2$ (C_2S)

$M_{C_3S}=228$

$M_{C_2S}=172$

$M_{C_5S_6H_{5,5}\ \text{tobermorit}}=5 \cdot 56+6 \cdot 60+5{,}5 \cdot 18=759.$

Conform reacţiilor date:

din $12 \cdot 228$ g C_3S rezultă $2 \cdot 759$ g hidrosilicat tobermoritic

din $12 \cdot 172$ g C_2S rezultă $2 \cdot 759$ g hidrosilicat tobermoritic

deci: 2 736 g C_3S . . . . . 1 478 g tobermorit

550 g C_3S x

$x=297{,}11$ g hidrosilicat tobermoritic

2 064 g C_2S . . . . . 1 478 g tobermorit

200 g C_2S . . . . . y

$y=143{,}22$ g hidrosilicat tobermoritic

Deci prin hidratarea unui kg din cimentul dat, rezultă $297{,}11+143{,}22=440{,}33$ g hidrosilicaţi de tip tobermoritic.

2) Din reacţiile date rezultă că:

2 736 g C_3S se hidratează cu $37 \cdot 18$ g H_2O şi

2 064 g C_2S se hidratează cu $25 \cdot 18$ g H_2O

deci: 2 736 g C_3S . . . . . 666 g H_2O

550 g . . . . . x'

$x'=133{,}88$ g H_2O

2 064 g C_2S . . . . . 450 g H_2O

200 g C_2S . . . . . y'

$y'=43{,}6$ g H_2O

Cantitatea de apă necesară hidratării totale a silicaţilor de calciu din cimentul dat va fi deci: $133{,}88+43{,}6=177{,}48$ g.

3) 739 g hidrosilicat tobermoritic conţine: $5 \cdot 56=280$ g CaO; $6 \cdot 60=360$ g SiO_2; $5{,}5 \cdot 18=99$ g H_2O.

Compoziţia procentuală va fi:

$$\%\ CaO=\frac{280}{739} \cdot 100=37{,}89$$

$$\%\ SiO_2=\frac{360}{739} \cdot 100=48{,}71$$

$$\%\ H_2O=\frac{99}{739} \cdot 100=13{,}39$$

Scanned with OKEN Scanner

3.7.2. CERAMICA

Definire, clasificare. Ceramica este una dintre ramurile industriale cele mai vechi. Din punctul de vedere al constituției și structurii lor *masele ceramice* sînt roci sintetice obținute prin arderea unor amestecuri intime de silicați sau oxizi, care pot fi naturali sau artificiali. În procesul de ardere, particulele diverșilor componenți suferă o serie de transformări și reacții între ele, în urma cărora iau naștere constituenți cristalini și o fază sticloasă; aceasta unește fazele solide și astupă parțial sau total porii masei.

Produsele ceramice se clasifică după textura ciobului, culoarea de ardere și porozitate după cum urmează:

Produse de ceramică brută, cuprinzînd *materiale de construcții* (cărămizi normale, cărămizi cu goluri, țigle, tuburi de drenaj) și *materiale refractare* (silicioase, silico-aluminoase, aluminoase, magnezitice, carbonice, spinelice).

Produse de ceramică fină cuprinzînd *produse cu ciob colorat poros* (olărie, majolică, cahle pentru sobe, faianță de șamotă), cu *ciob colorat vitrifiat* (tuburi de bazalt artificial, gresie antiacidă, dale de pavaj), cu *ciob alb poros* (faianță, semiporțelan) și cu *ciob alb vitrefiat* (porțelan de menaj, porțelan electrotehnic, mase speciale).

Materiile prime ceramice sînt *plastice* (argile, caolinuri etc.) și *neplastice* (nisipul, cuarțitul, feldspatul, calcarul, dolomita etc.)

Numeroase produse ceramice se acoperă cu o peliculă sticloasă, numită *glazură*, a cărei compoziție depinde de natura masei pe care o acoperă; pentru obținerea glazurilor se folosește un număr mare de compuși naturali și artificiali.

Calculul ceramic. Calculul ceramic servește la orientarea ceramiștilor în complexitatea rețetelor utilizate în industria ceramică; cu ajutorul lui, pe baza analizelor chimice ale materiilor prime, pot fi compuse masa ceramice cu anumite proprietăți fizice și chimice. În mod curent se efectuează: a) calculul unei mase ceramice la care se cunoaște numai compoziția chimică, cerîndu-se compoziția molară (*formula Seger*), compoziția mineralogică (rațională) și rețetea masei b) calculul unei mase ceramice la care se cunoaște numai formula Seger, cerîndu-se să se determine compoziția mineralogică și rețeta masei, c) calculul unei mase ceramice la care se cunoaște numai compoziția mineralogică.

Formula Seger se scrie grupînd oxizii componenți ai masei ceramice după caracterul acid sau bazic al fiecăruia, totalizînd numărul de moli al fiecărui oxid; de exemplu, în general (x, y, z, u și v reprezintă număr de moli):

Oxizi bazici	*Oxizi amfoteri*	*Oxizi acizi*	
$K_2O = x$			
$Na_2O = y$	$Al_2O_3 = u$	$SiO_2 = v$	(3-12)
$MgO = z$			
$\Sigma = x + y + z$			

Compoziția molară rezultă:

$$K_2O = \frac{x}{x+y+z}$$

$$Na_2O = \frac{y}{x+y+z} \qquad Al_2O_3 = \frac{u}{x+y+z} \qquad SiO_2 = \frac{v}{x+y+z}$$

$$MgO = \frac{z}{x+y+z}$$

$$\Sigma = 1$$

Exemple

1. Compoziția chimică a unei mase ceramice este următoarea:

Oxid component	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O
%	73,80	22,00	urme	0,30	urme	3,90

Să se stabilească compoziția molară (formula Seger) a masei ceramice date.

Rezolvare

$$M_{SiO_2}=60, \qquad M_{Al_2O_3}=102 \qquad M_{MgO}=40 \qquad M_{K_2O}=94$$

$$n_{SiO_2}=\frac{73,80}{60}=1,23 \text{ moli} \qquad n_{MgO}=\frac{0,3}{40}=0,0075$$

$$n_{Al_2O_3}=\frac{22,00}{102}=0,215 \text{ moli} \qquad n_{K_2O}=\frac{3,90}{94}=0,0415$$

Formula Seger va fi:

$$K_2O=0,0415 \qquad Al_2O_3=0,215 \qquad SiO_2=1,23$$
$$MgO=0,0075$$
$$\Sigma=0,0490$$

Împărțind valorile obținute pentru fiecare oxid în parte prin 0,049 (totalul de oxizi bazici), pentru ca toți oxizii componenți să fie exprimați în corespondentul unui mol de oxizi bazici, se obține compoziția molară a masei ceramice respective:

$$K_2O=0,847 \qquad Al_2O_3=4,387 \qquad SiO_2=25,102$$
$$MgO=0,153$$
$$\Sigma=1,000$$

2. Se dă compoziția oxidică a unei mase de porțelan sanitar: 3 % K_2O, 21 % Al_2O_3 și 76 % SiO_2. Să se calculeze compoziția mineralogică a acestuia știind că ea constă din feldspat potasic ($K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$), mulit ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) și cristobalit ($SiO_2$).

Rezolvare

$$M_{K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2}=556; \qquad M_{3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2}=426; \qquad M_{SiO_2}=60$$

Calculul se efectuează luînd în considerare 100 părți de porțelan sanitar.

Deoarece întreaga cantitate de oxid de potasiu este legată sub formă de feldspat potasic, rezultă: $\frac{3 \cdot 556}{94}=17,74$ % feldspat potasic.

Scanned with OKEN Scanner

Se determină cantităţile de alumină şi silice legate în feldspat: $m_{Al_2O_3} = \frac{102 \cdot 17,74}{556} =$ $= 3,25$ părţi; $m_{SiO_2} = \frac{6 \cdot 60 \cdot 17,74}{556} = 11,49$ părţi.

Cantitatea de alumină legată sub formă de mulit $= 21 - 3,25 = 17,75$ părţi Al_2O_3.

Cantitatea de mulit din porţelan $= \frac{17,75 \cdot 426}{3 \cdot 102} = 24,71\%$ mulit.

Cantitatea de bioxid de siliciu legată sub formă de mulit $= \frac{2 \cdot 60 \cdot 24,71}{426} = 6,96$ părţi SiO_2.

Cantitatea totală de silice legată $= 11,49 + 6,96 = 18,45$ părţi SiO_2.

Cantitatea de silice legată sub formă de cristobalit $= 76 - 18,45 = 57,55\%$ cristobalit.

3.7.3. STICLA

Sticlele industriale oxidice sînt solide necristaline obţinute în cea mai mare parte prin subrăcirea topiturilor oxidice. Într-un anumit interval de temperatură, topitura are proprietăţi plastic-vîscoase ceea ce-i conferă fasonabilitatea prin diverse procedee (v. fig. 3.4).

Proprietăţile sticlelor depinde în primul rînd de structura lor şi aceasta la rîndul ei este funcţie de o serie întreagă de factori, dintre care cei mai importanţi sînt: compoziţia oxidică, istoria topirii (modul în care a decurs procesul de topire, în special temperatura de topire şi timpul afectat acestei operaţii) şi istoria termică (operaţiile de tratamente termice suferite de obiectele de sticlă în timpul răcirii sau ulterior acesteia). Modificînd aceste variabile convenabil se pot obţine o gamă largă de produse de sticlă care să satisfacă cele mai diferite pretenţii. Aceasta face obiectul tehnologic sticlei.

Pentru principalele tipuri de sticle industriale proprietăţile caracteristice (funcţionale) sînt redate în tabelul de mai jos.

Tipul de sticlă industrială	Principalele proprietăţi caracteristice																
	Fizico-mecanice			Optice				Termice		Electrice				Chimice			
	R	ρ	p	n_λ	R	T	A	α	ΔT	K_s	K_v	ε	$tg\delta$	S_h	S_a	S_b	
Pentru construcţii	FI	I	I	—	I	I	FI	—	—	I	—	—	—	FI	—	—	
Ambalaj	FI	—	—	—	—	I	—	—	I	—	—	—	—	FI	I	—	
Menaj	I	—	—	FI	FI	—	I	I	FI	I	—	—	—	I	I	—	
Optică	—	—	—	FI	FI	FI	FI	I	—	—	—	—	—	FI	I	I	
Electrotehnică-electronică	—	—	—	—	—	—	—	I	I	FI	FI	FI	FI	I	—	—	
Pt. laborator şi industria chimică	I	—	—	—	—	—	I	FI	FI	I	—	—	—	FI	FI	FI	

Semnificaţia notaţiilor: FI — foarte important; I — important; — puţin important sau nesemnificativ.

R — rezistenţă mecanică; ρ — densitate; p — porozitate; n_λ — indice de refracţie corespunzător lungimii de undă λ; R — reflexie; T — transmisie;

Scanned with OKEN Scanner

A — absorbție; α — coeficient mediu de dilatare termică; ΔT — stabilitate la șoc termic; K_s conductivitate electrică de suprafață K_v — conductivitate electrică de volum; ε— permitivitate dielectrică; tg δ — tangenta unghiului de pierderi dielectrice; S_h — stabilitate chimică hidrolitică (la apă); S_a — stabilitate chimică la acizi; S_b — stabilitatea chimică la baze.

Evident, gama de tipuri de sticlă este mult mai largă, incluzînd printre altele sticlele pentru: telecomunicații, tehnică nucleară, cibernetică, informatică navigație spațială și submarină etc.

Compozițiile sticlelor industriale sînt extrem de diverse, incluzînd de regulă peste cinci componenți oxidici. Practic, în cele peste 10 000 de rețete uzuale sînt cuprinși majoritatea oxizilor elementelor din tabelul periodic.

Cîteva rețete de sticle industriale uzuale sînt prezentate în tabelul de mai jos (concentrația oxizilor fiind exprimată în procente de masă).

Tipul de sticlă \ Oxizi	SiO_2	B_2O_3	PbO	Al_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O
De geam (pentru construcții)	72	—	—	2	8	5	13	—
De ambalaj (butelii)	73	—	—	2	9	1,5	14,5	—
De menaj	74	—	—	0,5	6,5	2	14	3
De laborator (Iena)	76	16	—	1,5	0,5	—	5	7
Optică (flint)	61	—	26,5	—	—	—	4,5	8

Adeseori, în cataloagele de prezentare sau pentru diferite calcule, rețetele dau concentrațiile exprimate în procente molare; trecerea de la un mod de exprimare a concentrației la altul se poate face apoi destul de simplu.

Exemplu

Să se exprime în procente molare compoziția sticlei de menaj din tabelul de mai sus. Relațiile de transformare rezultă din tabelul de mai jos:

Mărimea	Procente de masă oxid i	Masă moleculară oxid i	Număr moli oxid i	Procente molare oxid i
Simbol sau formulă	a_i	M_i	$n_i = \frac{a_i}{M_i}$	$a_{im} = \frac{n_i}{\Sigma n_i} \cdot 100$

Scanned with OKEN Scanner

Pentru sticla de menaj, efectuînd calc ulele, se obţin datele centralizate în tabelul următor:

Oxid	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	Suma
a_i	74	0,5	6,5	2	3	14	100
M_i	60	102	56	40	94	62	—
n_i	1,233	0,005	0,116	0,05	0,032	0,226	1,662
a_{im}	74,187	0,301	6,979	3,01	1,925	13,598	100
n_{ir}	1	0,07	0,094	0,04	0,026	0,183	—
„Formula" sticlei	$SiO_2 \cdot 0{,}07Al_2O_3 \cdot 0{,}094CaO \cdot 0{,}04\ MgO \cdot 0{,}026K_2O \cdot 0{,}183Na_2O$						

Uneori compoziţiile sticlelor se pot exprima şi sub forma unei „formule" oxidice pe baza numărului relativ de moli n_{ir}. Acesta se calculează sin expresia:

$$n_{ir} = \frac{a_{im}}{a} \qquad (3\text{-}13)$$

respectiv prin împărţirea concentraţiilor procentuale molare a_{im}, la concentraţia, a, a unuia din componenţi (pentru acesta $n_{ir}=1$). „Formula" sticlei se exprimă sub forma unui produs, ca în exemplul prezentat în tabelul de mai sus.

Cele mai importante proprietăţi caracteristice pot fi calculate pe baza compoziţiei oxidice, folosind expresii a căror formă generală este $P=\Sigma a_i p_i$, unde P reprezintă o anumită proprietate iar p_i sînt factori caracteristici oxidului i, cu referire la proprietatea P.

Aşadar, relaţiile de calcul sînt de tip aditiv, coeficienţii de tip p_i fiind stabiliţi empiric (din date experimentale).

Aceste relaţii sînt aproximative, în multe cazuri precizia lor fiind însă suficientă pentru practica industrială.

Exemplu

Să se estimeze prin calcul aditiv valorile coeficientului de dilatare α şi a rezistenţei mecanice, R, pentru o sticlă de menaj, cu compoziţia din exemplul precedent. Coeficienţii aditivi referitori la dilatare, α_i, şi rezistenţele mecanice, R_i, se dau în tabelul care urmează:

Oxid	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O
a_i	74	0,5	6,5	2	3	14
a_{im}	74,187	0,301	6,979	3,010	1,925	13,598
$\alpha_i \cdot 10^7$	38	—30	130	60	465	395
R_i	0,09	0,05	0,20	0,01	0,01	0,02

Ecuaţiile de calcul pentru cele două proprietăţi sînt:

$$\alpha = \frac{\Sigma a_{im} \cdot \alpha_i}{100} \qquad (3\text{-}14) \qquad \text{şi} \qquad R = \Sigma a_i R_i \qquad (3\text{-}15)$$

Efectuînd calculele se obţin valorile:

$$\alpha = 101{,}64 \cdot 10^{-7} \cdot grd^{-1} \qquad R = 8{,}315\ kg/mm^2$$

(foarte apropiate de cele determinate experimental).

Scanned with OKEN Scanner

Importanţa acestei metode de calcul are un dublu aspect; pe de o parte se pot „proiecta" sticle cu proprietăţi impuse, iar pe de altă parte prin măsurători de proprietăţi se pot constata eventualele abateri de la reţeta standard, ca urmare a perturbaţiilor care apar în procesul tehnologic (la amestecare, topire etc.).

Fabricarea sticlei. Principalele operaţiuni tehnologice. Principalele operaţii tehnologice sînt prezentate schematic în fig. 3.4.

În faza de pregătire a amestecului, materiile prime principale sînt dozate în conformitate cu reţeta şi apoi amestecate. Cioburile de sticlă rezultate din celelalte faze sînt practic integral recuperate şi reintroduse în amestec (20—40%). Materiile prime auxiliare sînt introduse în cantităţi mici în amestec (0,2—1,5%) şi au funcţii complexe în procesul de topire.

O problemă frecvent întîlnită în practică este calculul amestecului de materii prime.

Exemplu

Se cere compoziţia amestecului de materii prime pentru obţinerea unei sticle solubile de modul $m=3,3$, materiile prime disponibile fiind nisipul de Văleni şi soda calcinată. Datele buletinului de analiză pentru cele două materii prime sînt cele din tabelul de mai jos:

Materia primă	SiO_2	CaO	Na_2O	MgO	Al_2O_3	Fe_2O_3	Pierderi calcinare	Alţi componenţi
Nisip	98,95	0,51	0,00	0,00	0,30	0,13	0,11	0,00
Calcar	1,47	53,90	0,00	0,00	0,00	0,10	43,90	0,63
Sodă calcinată	0,00	0,00	52,70	0,00	0,00	0,00	42,50	0,30

La sticla solubilă, prin modul se înţelege valoarea raportului $m=\frac{a_{mSiO_2}}{a_{mNa_2O}}=3,3$. Compoziţia procentuală molară se află rezolvînd sistemul:

$$\begin{cases} a_{mSiO_2}+a_{mNa_2O}=100 \\ \frac{a_{mSiO_2}}{a_{mNa_2O}}=3,3 \end{cases}$$

Rezultă:

$a_{mSiO_2}=76,74$

$a_{mNa_2O}=23,26$

Compoziţia în procente de masă se calculează folosind relaţiile de la exemplul 1. Rezolvînd se obţine: $a_{SiO_2}=76,15\%$ $a_{Na_2O}=23,85\%$

Trebuie determinate părţile de masă din cele două materii prime, respectiv x şi y. Se alcătuieşte sistemul:

$$\begin{cases} SiO_{2\ sticlă}=SiO_{2\ nisip}\cdot x+SiO_{2\ sodă}\cdot y \\ Na_2O_{sticlă}=Na_2O_{nisip}\cdot x+Na_2O_{sodă}\cdot y \end{cases}$$

Înlocuind valorile numerice respective se obţine:

$$76,74=98,95x$$

$$23,26=57,2y$$

Soluţiile sînt: $x=0,7755$; $y=0,4066$.

Deoarece o parte din oxidul de sodiu se volatilizează la topire (şi anume, 3,2%), valoarea y va trebui majorată corespunzător pentru compensarea acestor pierderi:

$$y'=y+0,032y=1,032y=0,4196.$$

Scanned with OKEN Scanner

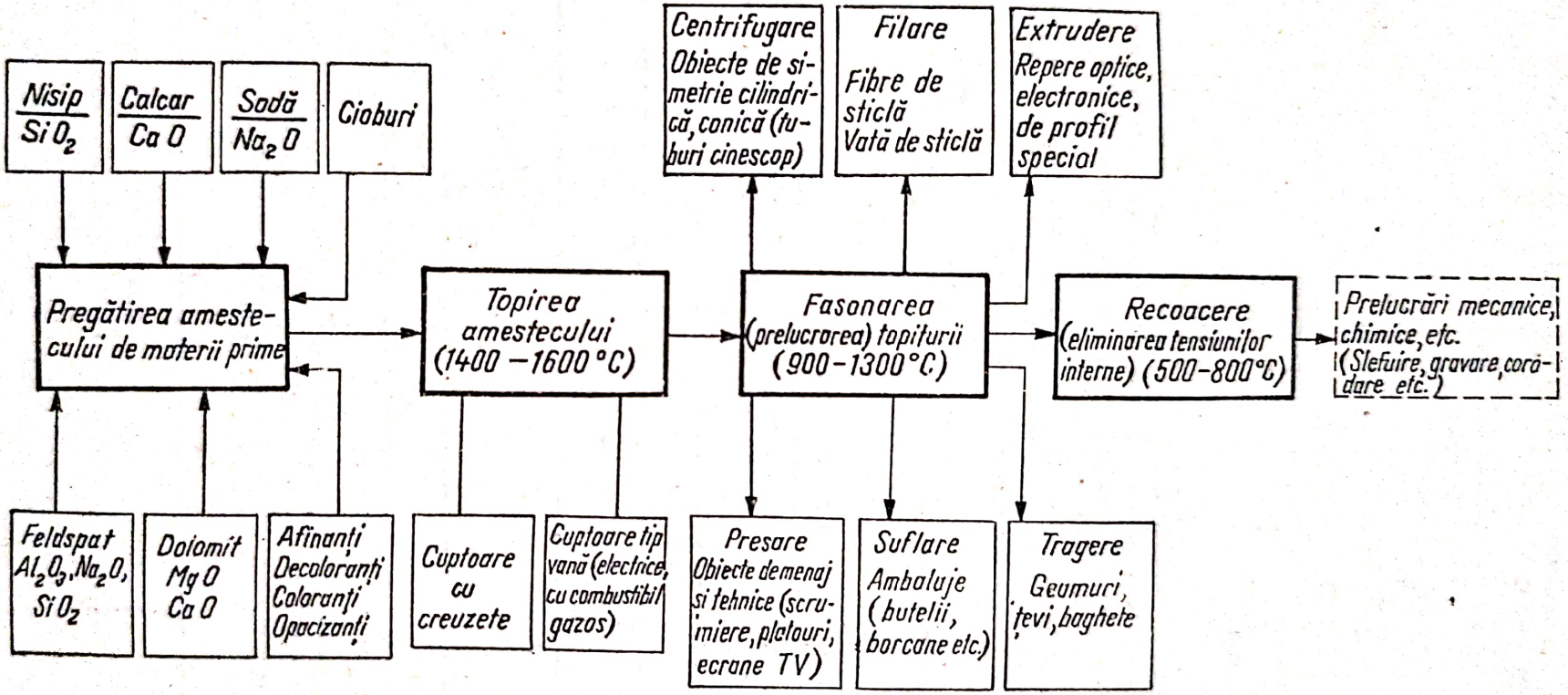


Fig. 3.4. Schema principalelor operațiuni tehnologice la fabricarea sticlelor industriale.

Scanned with OKEN Scanner

Deci, pentru a obține o parte de sticlă se amestecă 0,7755 părți nisip și 0,4196 părți sodă. Din 100 părți amestec vor rezulta

$$\frac{100 \cdot 1}{0{,}7755 + 0{,}4196} = 83{,}6 \text{ părți sticlă.}$$

Exprimînd în procente, diferența

$$100 - 83{,}6 = 16{,}4\ \%$$

reprezintă cantitatea de gaze care se degajă în timpul topirii, favorizînd omogenizarea și limpezirea tipiturii.

Pentru sticla solubilă, valoarea de 16,4 % este foarte bună. În general pentru sticlele industriale uzuale această valoare trebuie să fie cuprinsă între 15 și 20 %.

Probleme propuse

1. Se consideră deshidratarea unei tone de ghips la semihidrat, respectiv anhidrit. Cunoscînd că ghipsul conține 90 % $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, se cere să se determine: 1) Cantitatea de ipsos care se poate obține prin deshidraterea ghipsului la semihidrat, precum și conținutul procentual în semihidrat al acestuia. Se consideră că impuritățile au o pierdere la calcinare de 4 %. 2) Cantitatea de ipsos care se poate obține prin deshidratarea pînă la anhidrit, precum și conținutul procentual de anhidrit al acestuia. Se consideră că impuritățile au o pierdere la calcinare de 8 %. 3) Consumul de căldură pentru deshidratarea unei tone de ghips, de puritate 90 %, la semihidrat. 4) Consumul de căldură pentru deshidratarea unei tone din același material la anhidrit.

Se dau căldurile de deshidratare: $Q CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O = 483{,}67$ kJ/kg; $Q CaSO_4(\text{total}) = 726{,}34$ kJ/kg $CaSO_4 \cdot 2H_2O$.

2. Prin reacții în fază solidă între CaO și SiO_2, ambii puri, se pot forma silicați de calciu de forma $CaO \cdot SiO_2$ și $2CaO \cdot SiO_2$, conform reacțiilor: $CaO + SiO_2 = CaO \cdot SiO_2$ și $CaO + SiO_2 = 2CaO \cdot SiO_2$.

Se cere să se determine:
1) Cantitatea de CaO legat de 10 kg SiO_2, pentru a forma silicat monocalcic. 2) Cantitatea de CaO legat de 10 kg SiO_2 pentru a forma silicat bicalcic. 3) Considerîndu-se că oxidul de calciu provine din carbonat de calciu care reacționează cu SiO_2, să se determine cantitatea de $CaCO_3$ necesară pentru a forma 1 kg de silicat monocalcic ($CaO \cdot SiO_2$) și 1 kg silicat bicalcic ($2CaO \cdot SiO_2$).

3. Se consideră că pentru obținerea clincherului de ciment portland se folosesc drept materii prime un calcar și o argilă, caracterizate prin următoarele compoziții:

Materia primă	CaO	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	Alți oxizi	P.c.
Calcar	52,1	2,2	0,2	0,4	2,1	43,0
Argilă	3,2	56,1	22,8	5,1	2,2	10,6

Se cere să se determine: 1) Compoziția procentuală în calcar și argilă a amestecului brut, din care să se obțină un clincher avînd gradul de saturare $S_k = 1$. 2) Compoziția oxidică a clincherului obținut dintr-un asemenea amestec brut.

4. Se consideră două materii prime, calcar și marnă, din care se obține un clincher de ciment portland caracterizat printr-un grad de saturare $S_k = 0{,}98$. Cunoscînd că materiile prime au compoziția chimică dată în tabelul de mai jos, se cere să se determine: 1) Compoziția oxidică a amestecului brut. 2) Compoziția oxidică și mineralogică a clincherului rezultat dintr-un astfel de amestec brut.

% / Materia primă	CaO	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	Alți oxizi	P.c.
Calcar	50,57	5,72	1,73	0,7	0,71	40,57
Marnă	25,926	33,857	9,539	3,472	3,859	23,347

Scanned with OKEN Scanner

Notă

Pentru calculul compoziției mineralogice se vor folosi relațiile lui Bogue (3—2; 3—3; 3—4; 3—5).

5. Se consideră două amestecuri brute pentru fabricarea clincherului de ciment portland, caracterizate prin următoarele compoziții oxidice (conținutul în principalii oxizi):

	CaO %	SiO_2, %	Al_2O_3, %	Fe_2O_3, %
Amestecul 1	39	14,6	5	6
Amestecul 2	45	12	3	2

Să se stabilească în ce proporție trebuie să se folosească cele două amestecuri pentru a realiza un al treilea amestec, din care să se poată obține un clincher de ciment portland avînd gradul de saturare $S_k=0,9$.

6. Se consideră pentru obținerea varului un calcar impurificat cu 5 % carbonat de magneziu, restul fiind $CaCO_3$. Ca urmare, varul obținut va fi impurificat cu oxid de magneziu. Se cere să se determine gradul de impurificare cu MgO al varului rezultat.

7. Folosindu-se un caolin natural care conține 85 % caolinit ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$) și 15 % SiO_2 liber (cuarț) aflat ca impuritate, să se calculeze: 1) Cantitatea de mulit ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) rezultată prin calcinarea a 200 kg de caolin dat. 2) Ce cantitate de alumină (Al_2O_3) este necesar să se adauge în masă, astfel încît produsul rezultat să fie mulit pur? 3) Să se determine masa totală de mulit rezultat.

8. Avînd la dispoziție ca materie primă silimanitul ($Al_2O_3 \cdot SiO_2$), să se calculeze: 1) Ce cantitate de mulit rezultă prin calcinarea a 100 kg silimanit, considerîndu-se că reacția are loc total. 2) Cantitatea de SiO_2 rezultat. 3) Cantitatea de alumină necesară pentru legarea integrală a SiO_2 sub formă de mulit. 4) Cantitatea totală de mulit format.

9. Se dă compoziția oxidică în procente de masă a unei glazuri borosilicatice: 80,75 % SiO_2, 12,00 % B_2O_3, 2,2 % Al_2O_3, 0,85 % CaO și 4,2 % Na_2O. Să se stabilească formula molară (Seger) a acestei glazuri.

10. Să se calculeze aditiv densitatea ρ și coeficientul de dilatare termică, α, pentru o sticlă de geam, cu compoziția procentuală de masă: $SiO_2=72$ %; $Al_2O_3=2$ %; CaO=8 %; MgO=5 %; $Na_2O=13$ %. Factorii aditivi și relațiile de calcul sînt date în tabelul de mai jos:

Oxid	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	Relația
ρ_i	2,24	2,75	4,30	3,25	3,20	$\rho=\frac{100}{\Sigma(a_i/\rho_i)}$
$\alpha_i \cdot 10^7$	38	—30	130	60	395	$\alpha=\frac{\Sigma a_{im} \cdot \alpha_i}{100}$

11. S-au făcut topituri experimentale pentru a găsi o compoziție de sticlă care să satisfacă anumite proprietăți impuse. Compoziția optimă găsită este: $SiO_2=74$ %; CaO=14 %; $Na_2O=12$ % (în procente de masă). Materiile prime sînt: nisipul, calcarul și soda calcinată, a căror analiză chimică este cea indicată la p. 266. Se cere: 1) Care va fi compoziția amestecului de materii prime, în părți de masă. 2) Este cantitatea de gaze eliberată la topire convenabilă?

Scanned with OKEN Scanner

4. PROBLEME DE TEHNOLOGIE CHIMICA ORGANICĂ

4.1. PROCESE PIROGENETICE

În categoria proceselor pirogenetice sînt incluse totalitatea reacţiilor chimice care se desfăşoară sub acţiunea temperaturii şi care conduc la hidrocarburi noi, prin modificări structurale ale unor compuşi, de obicei mai complecşi, de provenienţă naturală (petrol, cărbuni, gaze naturale).

Principalele procese pirogenetice sînt:

Dehidrogenarea constituie metoda de fabricare a alchenelor, cicloalchenelor şi hidrocarburilor aromatice prin eliminare de hidrogen din alcani şi cicloalcani. Reacţia este catalizată de oxizi metelici (Cr_2O_3, Fe_3O_4, Mn_3O_4, Al_2O_3), fiind reversibilă. Temperatura de desfăşurare: 500—700°C.

Cracarea termică — reacţia de bază constă în scindarea moleculei unui alcan într-o moleculă de alchenă şi o nouă moleculă de alcan, fiecare cu un număr de atomi de carbon mai mic decît hidrocarbura iniţială. Procesul are loc la presiuni de peste 15 at şi temperaturi de circa 500°C.

Cracarea catalitică — procesul are loc în prezenţa catalizatorilor: aluminosilicaţi naturali, bentonite activate cu acid clorhidric, amestec de Al_2O_3 şi SiO_2 etc., la temperaturi de circa 500°C şi constă în descompunerea termică a hidrocarburilor.

În industrie se întîlnesc două denumiri: *cracare catalitică*, pentru procesele care folosesc ca materie primă fracţiunile petroliere grele (păcură) şi *reformare catalitică*, pentru procesele care folosesc fracţiuni uşoare (benzine).

În procesul de cracare catalitică, scopul principal urmărit este obţinerea benzinelor de calitate superioară, prin scindarea hidrocarburilor, care are drept rezultat reducerea numărului de atomi de carbon din moleculele acestora.

Reformarea catalitică este destinată în special acelor transformări în care se păstrează numărul atomilor de carbon din moleculele de hidrocarburi, dar se schimbă structura acestora. Astfel, *n*-alcanii se transformă în *i*-alcani, iar cicloalcanii în hidrocarburi aromatice.

Cazul praticular de reformare catalitică, al cărui scop constă în transformarea *n*-alcanilor în compuşi aromatici, se numeşte *dehidrociclizare*. În condiţiile

Scanned with OKEN Scanner

reformării catalitice, în amestecul rezultat apare hidrogenul; datorită temperaturii ridicate și prezenței hidrogenului, alchenele care se formează ca produși primari, sînt hidrogenate în continuare, transformîndu-se în compuși saturați. Aceste reacții sînt cunoscute sub numele de *hidrocracări*.

Piroliza este o cracare la presiuni joase, sub 5 at și temperaturi de peste 650°C. Prin acest proces se obțin alchene inferioare; un caz particular îl reprezintă piroliza metanului, care conduce la acetilenă.

Coxarea este tot un proces de cracare termică, prin care alături de hidrocarburi gazoase și lichide se formează un reziduu solid, numit cocs de petrol.

Obținerea negrului de fum constă în descompunerea în elemente a hidrocarburilor, la 1000-1200°C. Căldura necesară procesului poate fi obținută fie prin arderea unei părți din hidrocarbură, fie prin încălzire exterioară.

Probleme rezolvate

1. Prin încălzirea etanului la 850—900°C are loc conversia parțială a acestuia în etenă. Se cere: 1) Să se arate că densitatea gazelor de reacție poate constitui o măsură a conversiei etanului. 2) Densitatea gazelor, $\rho°$, la o conversie de 30%. 3) Valoarea constantei de echilibru a reacției în funcție de densitatea gazelor rezultate, în accepția că procesul este condus pînă la stabilirea echilibrului.

Rezolvare

1) $CH_3—CH_3 \rightleftarrows CH_2=CH_2+H_2$

Fie inițial x kmoli $CH_3—CH_3$; dacă din aceștia a kmoli reacționează, vor rezulta:

$(x—a)$= kmoli $CH_3—CH_3$

a= kmoli $CH_2=CH_2$

a= kmoli H_2

Numărul total de kmoli va fi: $n_{total}=x+a$

$$\% \text{ vol} = \% \text{ moli}; \quad \% CH_3—CH_3 = \frac{100(x—a)}{x+a}; \quad \% CH_2=CH_2 = \% H_2 = \frac{100\,a}{x+a}$$

$$\rho° = \frac{100(x—a)\cdot 30+100a\cdot 28+100a\cdot 2}{(x+a)\cdot 100\cdot 22{,}4} = \frac{15x}{11{,}2(x+a)}, \quad \text{de unde: } a = \frac{15x—11{,}2x\rho°}{11{,}2\rho°}$$

$$\text{Conversia } \% = \frac{a}{x}\cdot 100 = \frac{15—11{,}2\rho°}{11{,}2\rho°}\cdot 100$$

2) $0{,}3 = \frac{15—11{,}2\rho°}{11{,}2\rho°}$. Rezultă $\rho°=1{,}03$ g/l.

3) $K_c = \frac{a^2\cdot V}{V^2(x—a)} = \frac{a^2}{(x—a)V}$

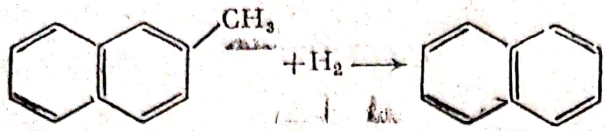
$V=22{,}4(x+a)$. Înlocuind în valoarea K_c pe $a=a(x)$ și pe $V=V(x)$, rezultă:

$$K_c = \frac{225—336\rho°+125{,}44(\rho°)^2}{2\rho°(17{,}2—11{,}2\rho°(250{,}88\rho°—168)}$$

2. Se supun dezalchilării prin hidrocracare în prezența unui catalizator $Al_2O_3—SiO_2$, 710 kg 2-metilnaftalină/h. Se cere: 1) Știind că se lucrează în raport molar hidrogen: 2-metilnaftalină = 5 : 1, să se calculeze densitatea gazelor la 400°C și 5 at, anterior introducerii în

reactorul de dezalchilare. 2) La o conversie de 85% a metilnaftalinei, să se calculeze masa de naftalină fabricată/h și volumul de CH_4 și H_2 rezultat/h după condensarea naftalinei și 2-metilnaftalinei nereacționate. 3) Raportul molar $CH_4 : H_2$ în gazele reziduale.

Rezolvare

1)  $M_{C_{10}H_7CH_3}=142$; $M_{C_{10}H_8}=128$

% moli = % vol. Amestecul conține: % vol $C_{10}H_7CH_3=16,66$; % vol $H_2=83,34$.

Aplicînd relațiile (1-27) și (1-28), rezultă:

$$\rho=\frac{16,66\cdot 142+83,34\cdot 2}{100\cdot\frac{22,4\cdot 673}{273\cdot 5}}=2,293 \text{ kg/m}^3.$$

2) $n_{C_{10}H_7CH_3}=\frac{710}{142}=5$ kmoli; $m_{C_{10}H_8/h}=5\cdot 0,85\cdot 128=544$ kg,

$n_{CH_4}=5\cdot 0,85=4,25$ kmoli; $V_{CH_4/h}=22,4\cdot 4,25=95,2$ m^3,

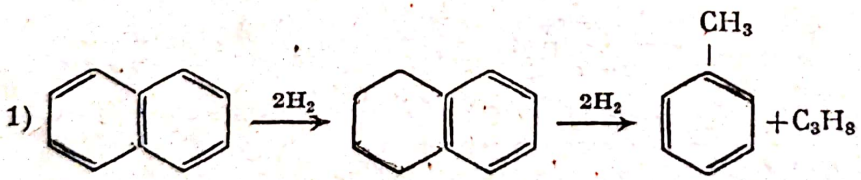
$n_{H_2}=5\cdot 5-4,25=20,75$ kmoli; $V_{H_2/h}=22,4\cdot 20,75=464,8$ m^3.

$V_{total/h}=95,2+464,8=560$ m^3.

3) $n_{CH_4} : n_{H_2}=4,25 : 20,75=1 : 4,882$.

3. La hidrocracarea naftalinei în prezența tungstenului depus pe suport de aluminosilicați, rezultă toluen și propan. Se cere: 1) Raportul stoechiometric naftalină : hidrogen al amestecului care trebuie introdus în reacție. 2) Dacă hidrogenarea naftalinei la tetralină are loc cu un randament de 78%, iar hidrocracarea acesteia în toluen cu un randament de 60%, să se calculeze randamentul global de fabricare al toluenului prin hidrocracarea naftalinei. 3) Volumul de propan/tona de naftalină prelucrată.

Rezolvare

1) 

Rezultă $n_{C_{10}H_8} : n_{H_2}=1 : 4$

2) $\eta_{global}=0,78\cdot 0,6\cdot 100=46,8\%$

3) $n_{C_{10}H_8/tonă}=\frac{1\,000}{128}=7,8125$ kmoli $\cdot$ $V_{C_3H_8/tonă}=7,8125\cdot 46,8\cdot 22,4=8\,190$ m^3.

Probleme propuse

1. Se supun conversiei parțiale în etenă x m^3 (c.n.) etan/h, la 900°C. Știind că densitatea gazelor, $\varrho°$, după o trecere prin reactorul de dehidrogenare este de 1,03 g/l, se cere: 1) Compoziția în procente volumetrice a gazelor de reacție. 2) Conversia etanului. 3) Volumul (c.n.) etenei fabricate/h.

2. La cracarea termică a propanului au loc două reacții: cracarea și dehidrogenarea acestuia. Să se calculeze densitatea amestecului de gaze care rezultă din reacție, și să se arate că aceasta nu depinde de randamentele de formare ale produșilor, în cazul conversiei totale a propanului.

Scanned with OKEN Scanner

3. Se supune dehidrogenării catalitice butan, pe un catalizator Cr_2O_3—Al_2O_3, cînd rezultă prin conversie totală un amestec de gaze care conține 25,22% (în volume) butenă, restul fiind butadienă și hidrogen Se cere: 1) Compoziția în procente volumetrice a amestecului gazos rezultat. 2) Randamentul de fabricare al butenei.

4. Dehidrogenarea butanului la butadienă se realizează în două etape: pe un catalizator de Cr_2O_3, la 550°C, cînd conversia butanului la butenă este de 90%, iar apoi, după separarea butenei, la 680°C aceasta trece cu randament de 93% în butadienă. Se cere: 1) Randamentul global de fabricare al butadienei din butan. 2) Densitatea gazelor de reacție, $\rho°$, după prima etapă. 3) Volumul de hidrogen rezultat/tona de butadienă fabricată (se vor lua în considerație ambele etape).

5. La dehidrogenarea propanului, gazele rezultate în urma reacției conțin etenă, metan, propenă și hidrogen. Prin trecerea acestora prin motorină, are loc absorbția totală a etenei și propenei; știind că gazele rezultate au densitatea $\rho° = 0{,}70$ g/l, se cere: 1) Raportul molar metan : hidrogen. 2) Randamentul de fabricare al etenei. 3) Masa propenei rezultată, raportată la 1 m^3 de etenă care o însoțește.

6. Se supune reformării catalitice, în vederea fabricării hidrocarburilor aromatice, la 500°C, pe un catalizator de platină depus pe oxid de aluminiu activat cu fluor, o fracțiune petrolieră conținînd: 20% metilciclopentan, 25% ciclohexan, 30% metilciclohexan și 25% 1,2-dimetilciclohexan. Știind că din reacție rezultă un amestec de benzen, toluen și *orto*-xilen, considerînd conversia cicloalcanilor totală, se cere: 1) Să se exprime compoziția procentuală de masă a amestecului de hidrocarburi aromatice rezultat. 2) Masa hidrogenului degajat/tona de amestec de hidrocarburi aromatice fabricate.

7. La dehidrociclizarea unui amestec de *n*-heptan și ciclohexan, rezultă o soluție 30% toluen în benzen. Se cere: 1) Compoziția procentuală a amestecului de heptan și ciclohexan supus dehidrociclizării. 2) Cîți m^3 (c.n.) de hidrogen rezultă la dehidrociclizarea unei tone de amestec de *n*-alcani.

8. Se fabrică toluen prin hidrocracarea etilciclopentanului la 550°C și 20 at, lucrîndu-se în raport molar hidrogen : hidrocarbură de 7 : 1. Știind că în urma reacției rezultă un amestec lichid care conține: 40% toluen, 49% *n*-heptan și 11% etilciclopentan, se cere: 1) Volumul de hidrogen necesar pentru hidrocracarea unei tone de etilciclopentan. 2) Randamentul de fabricare al toluenului la o singură trecere prin reactorul de sinteză. 3) Densitatea amestecului gazos în condițiile de reacție, anterior începerii procesului de hidrocracare.

9. Pentru izolarea toluenului din amestecul de hidrocarburi rezultat în urma hidrocracării, hidrocarburile nearomatice sînt distilate ca azeotrop cu metiletilcetonă. Știind că toluenul reprezintă 45% în produsele de hidrocracare, se cere: 1) Cantitatea de toluen cu o puritate de 99% izolată/tona de amestec. 2) Pentru distilarea alcanilor dintr-o tonă de amestec, se folosesc 400 kg metiletilcetonă. Să se calculeze procentul de cetonă din azeotrop, considerînd că metiletilcetona reprezintă 1% din toluenul brut. 3) Prin turnarea azeotropului rezultat dintr-o tonă amestec peste 600 kg apă se separă două straturi unul apos care conține 98% din metiletilcetona din azeotrop și unul uleios, conținînd alcani și restul de metiletilcetonă. Să se calculeze compoziția procentuală a stratului apos și masa stratului de hidrocarburi (se neglijează solubilitatea alcanilor în apă și a apei în alcani).

10. La fabricarea acetilenei prin procedeul arderii parțiale a metanului cu oxigen, 2/3 din metan se ard și numai 1/3 din acesta se pirolizează. Știind că industrial se lucrează cu amestec $CH_4 : O_2 = 3 : 2$ (molar) și că din 1 064 m^3 (c.n.) de amestec se obțin 37,05 kg C_2H_2, se cere: 1) Randamentul de formare a acetilenei. 2) Masa hidrogenului rezultat din metanul pirolizat (metanul neconvertit în acetilenă se descompune în elemente). 3) Masa de carbon format în kg/kg de acetilenă obținută. 4) Raportul de mase $CH_4 : O_2$ din amestecul inițial.

11. Se consideră următorul amestec gazos rezultat în urma pirolizei metanului în arc electric: 9% C_2H_2, 21% CH_4, 0,1% diacetilenă ($HC{\equiv}C{-}C{\equiv}CH$) și restul hidrogen (procente volumetrice). Se cere: 1) Conversia metanului în acetilenă. 2) Volumul (c.n.) de hidrogen

Scanned with OKEN Scanner

3. Se supune dehidrogenării catalitice butan, pe un catalizator $Cr_2O_3—Al_2O_3$, cînd rezultă prin conversie totală un amestec de gaze care conține 25,22% (în volume) butenă, restul fiind butadienă și hidrogen Se cere: 1) Compoziția în procente volumetrice a amestecului gazos rezultat. 2) Randamentul de fabricare al butenei.

4. Dehidrogenarea butanului la butadienă se realizează în două etape: pe un catalizator de Cr_2O_3, la 550°C, cînd conversia butanului la butenă este de 90%, iar apoi, după separarea butenei, la 680°C aceasta trece cu randament de 93% în butadienă. Se cere: 1) Randamentul global de fabricare al butadienei din butan. 2) Densitatea gazelor de reacție, $\rho°$, după prima etapă. 3) Volumul de hidrogen rezultat/tona de butadienă fabricată (se vor lua în considerație ambele etape).

5. La dehidrogenarea propanului, gazele rezultate în urma reacției conțin etenă, metan, propenă și hidrogen. Prin trecerea acestora prin motorină, are loc absorbția totală a etenei și propenei; știind că gazele rezultate au densitatea $\rho° = 0{,}70$ g/l, se cere: 1) Raportul molar metan : hidrogen. 2) Randamentul de fabricare al etenei. 3) Masa propenei rezultată, raportată la 1 m^3 de etenă care o însoțește.

6. Se supune reformării catalitice, în vederea fabricării hidrocarburilor aromatice, la 500°C, pe un catalizator de platină depus pe oxid de aluminiu activat cu fluor, o fracțiune petrolieră conținînd: 20% metilciclopentan, 25% ciclohexan, 30% metilciclohexan și 25% 1,2-dimetilciclohexan. Știind că din reacție rezultă un amestec de benzen, toluen și *orto*-xilen, considerînd conversia cicloalcanilor totală, se cere: 1) Să se exprime compoziția procentuală de masă a amestecului de hidrocarburi aromatice rezultat. 2) Masa hidrogenului degajat/tona de amestec de hidrocarburi aromatice fabricate.

7. La dehidrociclizarea unui amestec de *n*-heptan și ciclohexan, rezultă o soluție 30% toluen în benzen. Se cere: 1) Compoziția procentuală a amestecului de heptan și ciclohexan supus dehidrociclizării. 2) Cîți m^3 (c.n.) de hidrogen rezultă la dehidrociclizarea unei tone de amestec de *n*-alcani.

8. Se fabrică toluen prin hidrocracarea etilciclopentanului la 550°C și 20 at, lucrîndu-se în raport molar hidrogen : hidrocarbură de 7 : 1. Știind că în urma reacției rezultă un amestec lichid care conține: 40% toluen, 49% *n*-heptan și 11% etilciclopentan, se cere: 1) Volumul de hidrogen necesar pentru hidrocracarea unei tone de etilciclopentan. 2) Randamentul de fabricare al toluenului la o singură trecere prin reactorul de sinteză. 3) Densitatea amestecului gazos în condițiile de reacție, anterior începerii procesului de hidrocracare.

9. Pentru izolarea toluenului din amestecul de hidrocarburi rezultat în urma hidrocracării, hidrocarburile nearomatice sînt distilate ca azeotrop cu metiletilcetonă. Știind că toluenul reprezintă 45% în produsele de hidrocracare, se cere: 1) Cantitatea de toluen cu o puritate de 99% izolată/tona de amestec. 2) Pentru distilarea alcanilor dintr-o tonă de amestec, se folosesc 400 kg metiletilcetonă. Să se calculeze procentul de cetonă din azeotrop, considerînd că metiletilcetona reprezintă 1% din toluenul brut. 3) Prin turnarea azeotropului rezultat dintr-o tonă amestec peste 600 kg apă se separă două straturi unul apos care conține 98% din metiletilcetona din azeotrop și unul uleios, conținînd alcani și restul de metiletilcetonă. Să se calculeze compoziția procentuală a stratului apos și masa stratului de hidrocarburi (se neglijează solubilitatea alcanilor în apă și a apei în alcani).

10. La fabricarea acetilenei prin procedeul arderii parțiale a metanului cu oxigen, 2/3 din metan se ard și numai 1/3 din acesta se pirolizează. Știind că industrial se lucrează cu amestec $CH_4 : O_2 = 3 : 2$ (molar) și că din 1 064 m^3 (c.n.) de amestec se obțin 37,05 kg C_2H_2, se cere: 1) Randamentul de formare a acetilenei. 2) Masa hidrogenului rezultat din metanul pirolizat (metanul neconvertit în acetilenă se descompune în elemente). 3) Masa de carbon format în kg/kg de acetilenă obținută. 4) Raportul de mase $CH_4 : O_2$ din amestecul inițial.

11. Se consideră următorul amestec gazos rezultat în urma pirolizei metanului în arc electric: 9% C_2H_2, 21% CH_4, 0,1% diacetilenă ($HC{\equiv}C—C{\equiv}CH$) și restul hidrogen (procente volumetrice). Se cere: 1) Conversia metanului în acetilenă. 2) Volumul (c.n.) de hidrogen

Scanned with OKEN Scanner

rezultat din 96,8 kg metan, supus pirolizei. 3) Masa de diacetilenă formată, raportată la 100 g de metan din care a provenit. 4) Masa carbonului rezultat, în kg/kg de metan introdus la piroliză.

12. Se purifică acetilena de concentraţie 12,5 %, rezultată prin piroliza metanului, prin absorbţie la 7,5 at şi 40°C în N-metilpirolidonă. Prin desorbţie se obţine acetilenă, practic 100 %. Se cere: 1) Din ce volum de gaze de reacţie rezultă 1 m^3 acetilenă pură? 2) Concentraţia acetilenei în soluţia de N-metilpirolidonă, dacă la 1 m^3 gaze sînt necesare pentru absorbţie 1,45 kg N-metilpirolidonă.

13. La fabricarea negrului de fum prin „procedeul cu întreruperea flăcării", 75 % din metanul introdus arde complet furnizînd căldura necesară formării negrului de fum, 22 % din metan este convertit la CO şi H_2 prin reacţie cu apa şi numai 3 % este disociat termic în negru de fum. Se cere: 1) Raportul molar $CH_4 : O_2$ în amestecul care trebuie introdus în reactor. 2) Concentraţia procentuală volumetrică a H_2 în gazele fierbinţi care părăsesc reactorul.

14. Se fabrică negru de fum prin „procedeul furnalelor", arzîndu-se metan pur cu o cantitate insuficientă de aer. Metanul nears disociază la 1 200—1 500°C în negru de fum şi hidrogen. Se cere: 1) Raportul în volume $CH_4 : O_2$ în amestecul care trebuie introdus în reactor, ştiind că x % din metan arde, conducînd la un amestec echimolar de CO şi CO_2. 2) Considerînd conversia metanului de 85 %, să se stabilească dependenţa randamentului de fabricare al negrului de fum în funcţie de x.

4.2. SULFONAREA

Prin sulfonare se înţelege operaţia de introducere directă a uneia sau mai multor grupe sulfonice (SO_3H) în molecula unui compus aromatic, în locul atomilor de hidrogen, avînd loc formarea de *acizi sulfonici*.

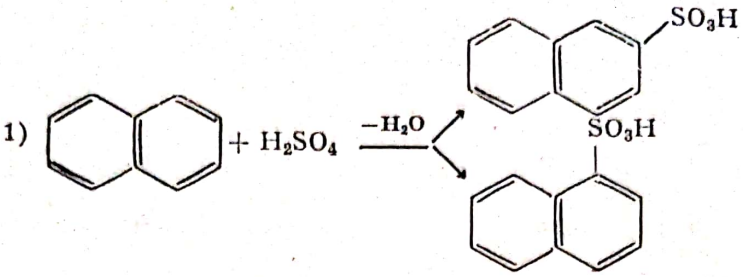
Agenţii uzuali de sulfonare sînt: acidul sulfuric concentrat, oleumul, acidul clorsulfuric ($ClSO_3H$) şi troxidul de sulf. Condiţiile tehnologice de realizare a procesului depind de natura compusului aromatic şi de tipul agentului de sulfonare. Se cunosc procese de sulfonare în fază lichidă sau în fază de vapori, continue sau discontinue, în prezenţă sau absenţă de solvenţi. Poziţia în care are loc sulfonarea este determinată de natura substituenţilor existenţi în moleculă, de temperatură, iar uneori şi de prezenţa catalizatorilor. De exemplu, prin monosulfonarea naftalinei cu acid sulfuric concentrat la 60°C se formează produs 1—substituit, iar la 160°C — produs 2—substituit; în cazul sulfonării antrachinonei cu oleum, grupa sulfonică intră în poziţia 2 a acesteia, iar prezenţa sulfatului de mercur drept catalizator orientează substituţia în poziţia 1.

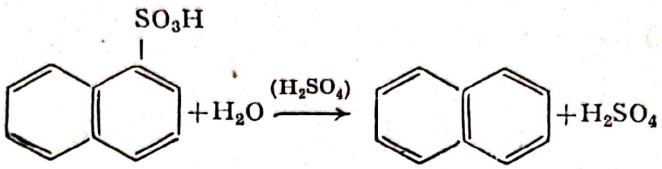
Probleme rezolvate

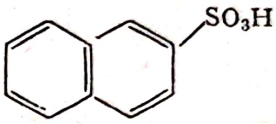
1. Într-o instalaţie de fabricare a acidului 2-naftalinsulfonic se prelucrează o cantitate de 512 kg naftalină/şarjă, la 160°C. După terminarea reacţiei, masa se diluează cu apă în vederea desulfonării acidului 1-naftalinsulfonic secundar format şi antrenării naftalinei rezultată, prin barbotare de abur. Se cere: 1) Să se scrie reacţiile chimice care au avut loc. 2) Cantitatea de acid 2-naftalinsulfonic format pe şarjă şi randamentul producerii acestuia, dacă aburul a antrenat 76,8 kg de naftalină. 3) Cantitatea de apă care a diluat masa, cunoscînd că iniţial concentraţia acidului sulfuric a fost de 98 % H_2SO_4 şi raportul molar $C_{10}H_8 : H_2SO_4 = 1 : 5$, iar final s-a ajuns la o concentraţie de 50 % H_2SO_4 (fără a se ţine seamă de acidul 2-naftalinsulfonic existent).

Scanned with OKEN Scanner

Rezolvare

1) 



2) $M_{C_{10}H_8}=128$, $M_{C_{10}H_7SO_3H}=208$; $n_{C_{10}H_8}=\frac{512}{128}=4$ kmoli (inițial); $\frac{76,8}{128}=$ $=0,6$ kmoli $C_{10}H_8$ recuperați; $4-0,6=3,4$ kmoli $C_{10}H_8$ transformați în 

Deci: $3,4\cdot 208=707,2$ kg acid 2-naftalinsulfonic/șarjă și $\eta=\frac{3,4}{4}\cdot 100=85\%$.

3) Inițial: $4\cdot 5\cdot 98\cdot\frac{100}{98}=2\,000$ kg acid sulfuric 98% H_2SO_4 (1 960 kg H_2SO_4 + +40 kg H_2O).

$3,4\cdot 98=333,2$ kg H_2SO_4 s-au consumat, rezultînd $3,4\cdot 18=61,2$ kg H_2O

$\frac{1\,960-333,2}{1\,960-333,2+40+61,2+x}=\frac{50}{100}$, de unde $x=1525,6$ kg apă de diluare.

2. Într-o instalație discontinuă (fig. 4.1) se supune operației de monosulfonare o cantitate de 390 kg benzen/șarjă.

Agentul de sulfonare este acidul sulfuric 98% H_2SO_4, utilizat în proporția molară $H_2SO_4:C_6H_6=2:1$. Conversia a benzenului în acid benzensulfonic este de 98%, restul transformîndu-se în difenilsulfonă insolubilă. Se cere: 1) Să se scrie reacțiile chimice implicate în procesul de fabricație, conform schemei tehnologice din fig. 4.1 și să se precizeze parametrii reacției de sulfonare (din vasul 3). 2) Să se stabilească concentrația acidului sulfuric după terminarea reacției, neținînd seama de $C_6H_5SO_3H$ prezent, pentru a se aprecia dacă raportul reactanților a fost corect ales, știind că acidul sulfuric poate sulfona benzenul doar peste o concentrație de 81,6% H_2SO_4. 3) Să se determine masa pe șarjă a carbonatului de calciu cu 80% $CaCO_3$ necesară introducerii în cada de neutralizare 5 și volumul (c.n.) de CO_2 degajat. 4) Cantitatea pe șarjă de soluție Na_2CO_3 42,4% necesară introducerii în cada de precipitare *10* și de $C_6H_5SO_3Na$ obținut de pe uscătorul *15*, dacă pierderile sînt de 0,07%.

Rezolvare

1) $C_6H_6+H_2SO_4 \longrightarrow C_6H_5SO_3H+H_2O$

$2C_6H_6+H_2SO_4 \longrightarrow C_6H_5SO_2C_6H_5+2H_2O$ | în vasul de sulfonare 3

$2C_6H_5SO_3H+CaCO_3 \longrightarrow (C_6H_5SO_3)_2Ca+CO_2\uparrow+H_2O$

H_2SO_4 (exces) $+CaCO_3 \longrightarrow \downarrow CaSO_4+CO_2\uparrow+H_2O$ | în vasul de neutralizare 5

$(C_6H_5SO_3)_2Ca+Na_2CO_3 \longrightarrow 2C_6H_5SO_3Na+\downarrow CaCO_3$ în vasul de precipitare 10

Sulfonarea benzenului are loc la 70—80°C, cu definitivarea reacției la 105°C, într-un timp de 3—4 ore.

2) $M_{C_6H_6}=78$, $M_{C_6H_5SO_3H}=158$, $M_{H_2SO_4}=98$, $M_{H_2O}=18$, $M_{CaCO_3}=100$, $M_{Na_2CO_3}=106$.

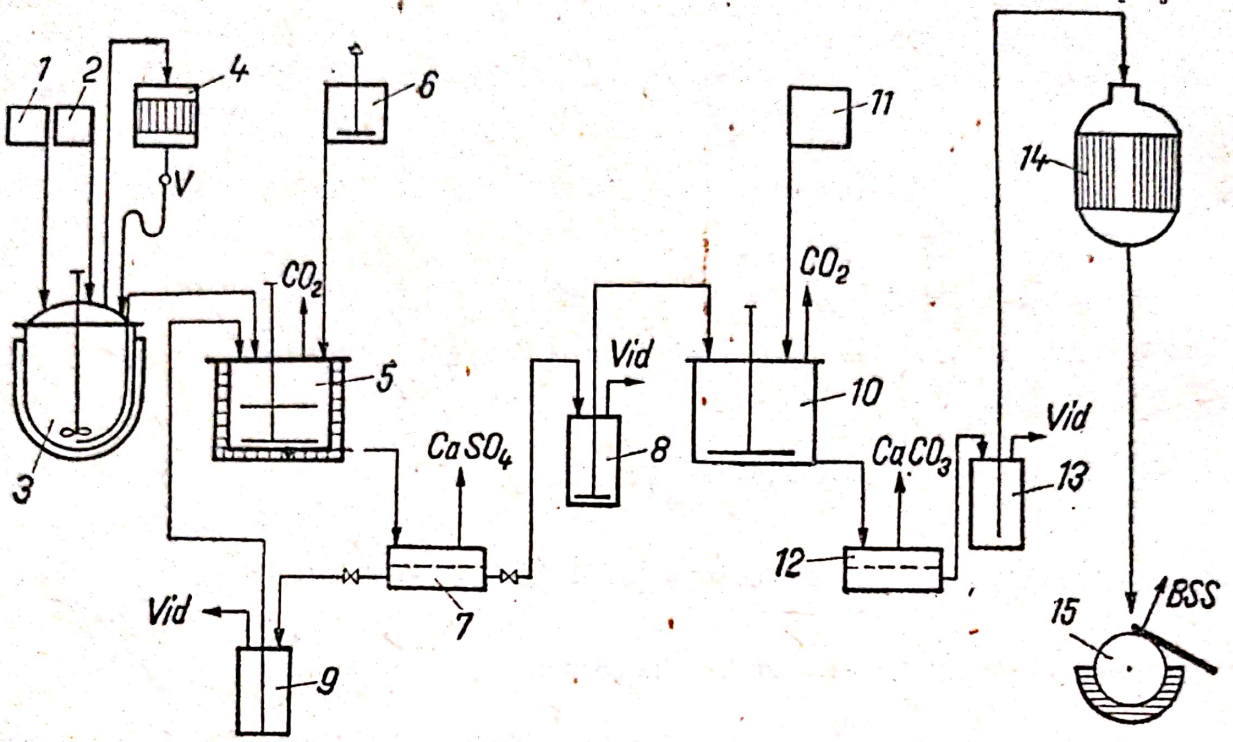


Fig. 4.1. Fabricarea acidului benzensulfonic în fază lichidă:
1 — vas de măsură pentru monohidrat; *2* — vas de măsură pentru benzen; *3* — sulfonator; *4* — condensator cu reflux; *5* — cadă de neutralizare; *6* — vas de alimentare cu $CaCO_3$; *7* — filtru nuce; *8* — receptor pentru filtrat; *9* — receptor pentru ape de spălare; *10* — cadă de precipitare a $CaCO_3$; *11* — vas de măsură pentru soluție Na_2CO_3; *12* — filtru nuce; *13* — receptor pentru filtrat; *14* — evaporator; *15* — uscător; *v* — vizor; *BSS* — benzensulfonat de sodiu.

$\frac{390}{78}=5$ kmoli C_6H_6/șarjă, pentru care trebuie să se ia $2\cdot 5=10$ kmoli H_2SO_4/șarjă, deci $10\cdot 98\cdot\frac{100}{98}=1\,000$ kg acid sulfuric 98% H_2SO_4/șarjă, din care se consumă $\left(5\cdot\frac{98}{100}+5\cdot\frac{2}{100}\cdot\frac{1}{2}\right)=4{,}95$ kmoli H_2SO_4/șarjă, rămînînd $(10-4{,}95)98=494{,}9$ kg H_2SO_4 neconsumat.

Acidul sulfuric 98% H_2SO_4 aduce $1\,000\cdot\frac{2}{100}=20$ kg apă, iar în urma sulfonării se formează $5\cdot 18=90$ kg H_2O. Acidul sulfuric rezidual va avea concentrația $\frac{494{,}4}{494{,}4+20+90}\cdot 100=81{,}8\,\%$, deci raportul reactanților a fost corect ales ($81{,}8<81{,}6$).

3) $\left(\frac{4{,}9}{2}+5{,}05\right)100\cdot\frac{100}{80}=937{,}5$ kg carbonat de calciu cu 80% $CaCO_3$

$$\left(\frac{4{,}9}{2}+5{,}05\right)22{,}4=168\ m^3\ CO_2.$$

4) $\frac{4{,}9}{2}\cdot 106\cdot\frac{100}{42{,}4}=612{,}5$ kg soluție 42,4% Na_2CO_3; $4{,}9\cdot 158\cdot\frac{99{,}93}{100}=773{,}658$ kg $C_6H_5SO_3Na$.

Probleme propuse

1. Ce cantitate de acid benzenmonosulfonic se poate forma prin sulfonarea benzenului cu 250 kg H_2SO_4, dacă concentrația acidului rezidual („uzat", „epuizat") este de 81,6% H_2SO_4? (Nu se ia în considerație acidul benzenmonosulfonic prezent).

2. La sulfonarea cu oleum a benzenului se formează acid benzenmonosulfonic şi acid benzen-1,3-disulfonic în raportul de mase 5 : 6. Să se determine cantităţile de benzen şi de oleum 20% SO_3 consumate pentru obţinerea a 100 kg de amestec al celor doi acizi sulfonici, în proporţia dată, considerînd că la sfîrşitul sulfonării masa conţine în afara celor doi acizi sulfonici formaţi doar H_2SO_4.

3. Se supun monosulfonării 780 kg de benzen, prin tratare cu acid sulfuric de concentraţie 96% H_2SO_4. Considerînd $\eta=100\%$, să se determine cu ce cantitate de acid sulfuric 96% H_2SO_4 s-a lucrat, dacă acidul „uzat" are concentraţia de 83,3%? (Nu se ia în consideraţie acidul benzenmonosulfonic prezent). Din ce material este construit vasul de sulfonare?

4. Se fabrică acid sulfanilic prin procedeul „coacerii" cu un $\eta=98\%$. Se cere: 1) Să se scrie reacţiile chimice implicate de proces şi să se precizeze condiţiile de lucru. 2) Să se determine necesarul de acid sulfuric 94% H_2SO_4/tona de acid sulfanilic.

5. La monosulfonarea naftalinei poziţia grupei sulfonice este determinată de temperatură. La 75°C cei doi izomeri formaţi sînt în raport echimolecular, iar la 160°C raportul molar $\alpha:\beta=1:5,7$. Se cere: 1) Să se explice modificarea raportului izomerilor ca urmare a creşterii temperaturii. 2) Să se determine necesarul de naftalină/tona de acid 2-naftalinsulfonic obţinut prin sulfonare la 160°C, considerînd că recuperarea naftalinei prin hidroliza acidului 1-naftalinsulfonic se realizează cu un $\eta=93\%$.

6. Se supun monosulfonării 312 kg antrachinonă/şarjă, cu oleum 20% SO_3, la 120°C, în prezenţa $HgSO_4$ drept catalizator. Ştiind că se realizează o conversie de 45% a antrachinonei, rezultînd un singur acid sulfonic, se cere: 1) Să se precizeze ce acid sulfonic s-a format şi să se explice de ce se lucrează cu conversie scăzută a antrachinonei, în proces. 2) Cîtă soluţie KCl 30% este necesară pentru salifierea acidului antrachinonsulfonic format, dacă se utilizează în exces de 50%? 3) Să se indice cîteva utilizări ale acidului preparat (ca sare de potasiu).

7. Prin încălzirea antrachinonei cu o cantitate triplă de oleum 40% SO_3, la 160—170°C, timp de 6 ore, are loc disulfonarea completă a acesteia, cu formarea în proporţie egală a acidului 2,6- şi 2,7-antrachinondisulfonic. Masa de reacţie se diluează apoi cu apă, se salifiază cu NaCl şi se concentrează prin evaporare cînd are loc precipitarea în proporţie de 96,7% a sării disodice a izomerului 2,6, care se izolează prin filtrare; filtratul se concentrează mai departe avînd loc precipitarea a 92% din sarea disodică a izomerului 2,7 împreună cu restul de sare disodică a izomerului 2,6, care, de asemenea, se separă prin filtrare. Se cere: 1) Cum se determină sfîrşitul reacţiei de sulfonare? 2) Cantitatea de antrachinonă necesară fabricării a 906,4 kg antrachinondisulfonat de sodiu, în condiţiile descrise de proces. 3) Puritatea antrachinon-2,7-disulfonatului de sodiu separat şi uscat. 4) Cantităţile de oleum 65% SO_3 şi de oleum 20% SO_3 necesare preparării oleumului 40% SO_3, cunoscînd că disulfonarea este efectuată doar de SO_3 şi numărul de kmoli de SO_3 în exces, existent în masa de reacţie la sfîrşitul operaţiei.

8. O cantitate de 864 kg 2-naftol se supune sulfonării la 5°C cu acid clorsulfonic, utilizînd ca solvent nitrobenzenul. Se cere: 1) Să se precizeze ce produs se formează şi ce compuşi secundari pot să apară la creşterea temperaturii. 3) Din ce material este confecţionat sulfonatorul? 2) Cum poate fi stabilit sfîrşitul reacţiei? 4) Admiţînd o conversie de 100% a 2-naftolului şi un $\eta=94\%$ în produs monosulfonic format în condiţiile descrise de proces, restul fiind transformat în acid 2-naftol-3,6-disulfonic şi acid 2-naftol-6,8-disulfonic, să se stabilească puritatea acidului monosulfonic preparat. 5) Cîte kg de soluţie HCl 32,85% se poate prepara prin absorbţia în apă a HCl degajat din reacţie? 6) Volumul de nitrobenzen ($\rho=1,2037$ g/ml) necesar, cunoscînd raportul molar de lucru $C_6H_5NO_2$: 2-naftol = 3,5 : 1.

9. Se sulfonează 738 kg dodecilbenzen/şarjă, într-o instalaţie discontinuă, în fază lichidă, cu SO_3 gazos. Randamentul de formare a acidului dodecilbenzensulfonic este de 96% faţă de dodecilbenzen, restul din acesta fiind transformat în sulfonă. Acidul dodecilbenzensulfonic se trece în sare de sodiu prin tratare cu soluţie de NaOH. Se cere: 1) Să se scrie reacţiile chimice care au loc şi să se precizeze temperatura la care are loc sulfonarea. 2) Timpul necesar adăugării agentului de sulfonare, dacă se lucrează cu un exces teoretic de 5% SO_3 iar

Scanned with OKEN Scanner

2. La sulfonarea cu oleum a benzenului se formează acid benzenmonosulfonic și acid benzen-1,3-disulfonic în raportul de mase 5 : 6. Să se determine cantitățile de benzen și de oleum 20% SO_3 consumate pentru obținerea a 100 kg de amestec al celor doi acizi sulfonici, în proporția dată, considerînd că la sfîrșitul sulfonării masa conține în afara celor doi acizi sulfonici formați doar H_2SO_4.

3. Se supun monosulfonării 780 kg de benzen, prin tratare cu acid sulfuric de concentrație 96% H_2SO_4. Considerînd $\eta = 100\%$, să se determine cu ce cantitate de acid sulfuric 96% H_2SO_4 s-a lucrat, dacă acidul „uzat" are concentrația de 83,3%? (Nu se ia în considerație acidul benzenmonosulfonic prezent). Din ce material este construit vasul de sulfonare?

4. Se fabrică acid sulfanilic prin procedeul „coacerii" cu un $\eta = 98\%$. Se cere: 1) Să se scrie reacțiile chimice implicate de proces și să se precizeze condițiile de lucru. 2) Să se determine necesarul de acid sulfuric 94% H_2SO_4/tona de acid sulfanilic.

5. La monosulfonarea naftalinei poziția grupei sulfonice este determinată de temperatură. La 75°C cei doi izomeri formați sînt în raport echimolecular, iar la 160°C raportul molar $\alpha : \beta = 1 : 5,7$. Se cere: 1) Să se explice modificarea raportului izomerilor ca urmare a creșterii temperaturii. 2) Să se determine necesarul de naftalină/tona de acid 2-naftalinsulfonic obținut prin sulfonare la 160°C, considerînd că recuperarea naftalinei prin hidroliza acidului 1-naftalinsulfonic se realizează cu un $\eta = 93\%$.

6. Se supun monosulfonării 312 kg antrachinonă/șarjă, cu oleum 20% SO_3, la 120°C, în prezența $HgSO_4$ drept catalizator. Știind că se realizează o conversie de 45% a antrachinonei, rezultînd un singur acid sulfonic, se cere: 1) Să se precizeze ce acid sulfonic s-a format și să se explice de ce se lucrează cu conversie scăzută a antrachinonei, în proces. 2) Cîtă soluție KCl 30% este necesară pentru salifierea acidului antrachinonsulfonic format, dacă se utilizează în exces de 50%? 3) Să se indice cîteva utilizări ale acidului preparat (ca sare de potasiu).

7. Prin încălzirea antrachinonei cu o cantitate triplă de oleum 40% SO_3, la 160—170°C, timp de 6 ore, are loc disulfonarea completă a acesteia, cu formarea în proporție egală a acidului 2,6- și 2,7-antrachinondisulfonic. Masa de reacție se diluează apoi cu apă, se salifiază cu NaCl și se concentrează prin evaporare cînd are loc precipitarea în proporție de 96,7% a sării disodice a izomerului 2,6, care se izolează prin filtrare; filtratul se concentrează mai departe avînd loc precipitarea a 92% din sarea disodică a izomerului 2,7 împreună cu restul de sare disodică a izomerului 2,6, care, de asemenea, se separă prin filtrare. Se cere: 1) Cum se determină sfîrșitul reacției de sulfonare? 2) Cantitatea de antrachinonă necesară fabricării a 906,4 kg antrachinondisulfonat de sodiu, în condițiile descrise de proces. 3) Puritatea antrachinon-2,7-disulfonatului de sodiu separat și uscat. 4) Cantitățile de oleum 65% SO_3 și de oleum 20% SO_3 necesare preparării oleumului 40% SO_3, cunoscînd că disulfonarea este efectuată doar de SO_3 și numărul de kmoli de SO_3 în exces, existent în masa de reacție la sfîrșitul operației.

8. O cantitate de 864 kg 2-naftol se supune sulfonării la 5°C cu acid clorsulfonic, utilizînd ca solvent nitrobenzenul. Se cere: 1) Să se precizeze ce produs se formează și ce compuși secundari pot să apară la creșterea temperaturii. 3) Din ce material este confecționat sulfonatorul? 2) Cum poate fi stabilit sfîrșitul reacției? 4) Admițînd o conversie de 100% a 2-naftolului și un $\eta = 94\%$ în produs monosulfonic format în condițiile descrise de proces, restul fiind transformat în acid 2-naftol-3,6-disulfonic și acid 2-naftol-6,8-disulfonic, să se stabilească puritatea acidului monosulfonic preparat. 5) Cîte kg de soluție HCl 32,85% se poate prepara prin absorbția în apă a HCl degajat din reacție? 6) Volumul de nitrobenzen ($\rho = 1,2037$ g/ml) necesar, cunoscînd raportul molar de lucru $C_6H_5NO_2$: 2-naftol = 3,5 : 1.

9. Se sulfonează 738 kg dodecilbenzen/șarjă, într-o instalație discontinuă, în fază lichidă, cu SO_3 gazos. Randamentul de formare a acidului dodecilbenzensulfonic este de 96% față de dodecilbenzen, restul din acesta fiind transformat în sulfonă. Acidul dodecilbenzensulfonic se trece în sare de sodiu prin tratare cu soluție de NaOH. Se cere: 1) Să se scrie reacțiile chimice care au loc și să se precizeze temperatura la care are loc sulfonarea. 2) Timpul necesar adăugării agentului de sulfonare, dacă se lucrează cu un exces teoretic de 5% SO_3 iar

Scanned with OKEN Scanner

viteza de adăugare este de 0,23 kg SO_3/min. 3) Volumul de aer (c.n.) necesar antrenării SO_3, dacă în reactor se introduce un amestec gazos cu compoziția SO_3 : aer = 1 : 13 (în volume). 4) Cantitatea de dodecilbenzensulfonat de sodiu formată/șarjă. 5) Să se indice utilizarea practică a dodecilbenzensulfonat de sodiu. Ce cantitate de produs tipizat, conținînd 28% substanță pură, se poate prepara din dodecilbenzensulfonatul de sodiu obținut/șarjă?

10. Se sulfonează benzen în fază de vapori, în instalația cu funcționare discontinuă prezentată schematizat în fig. 4.2.

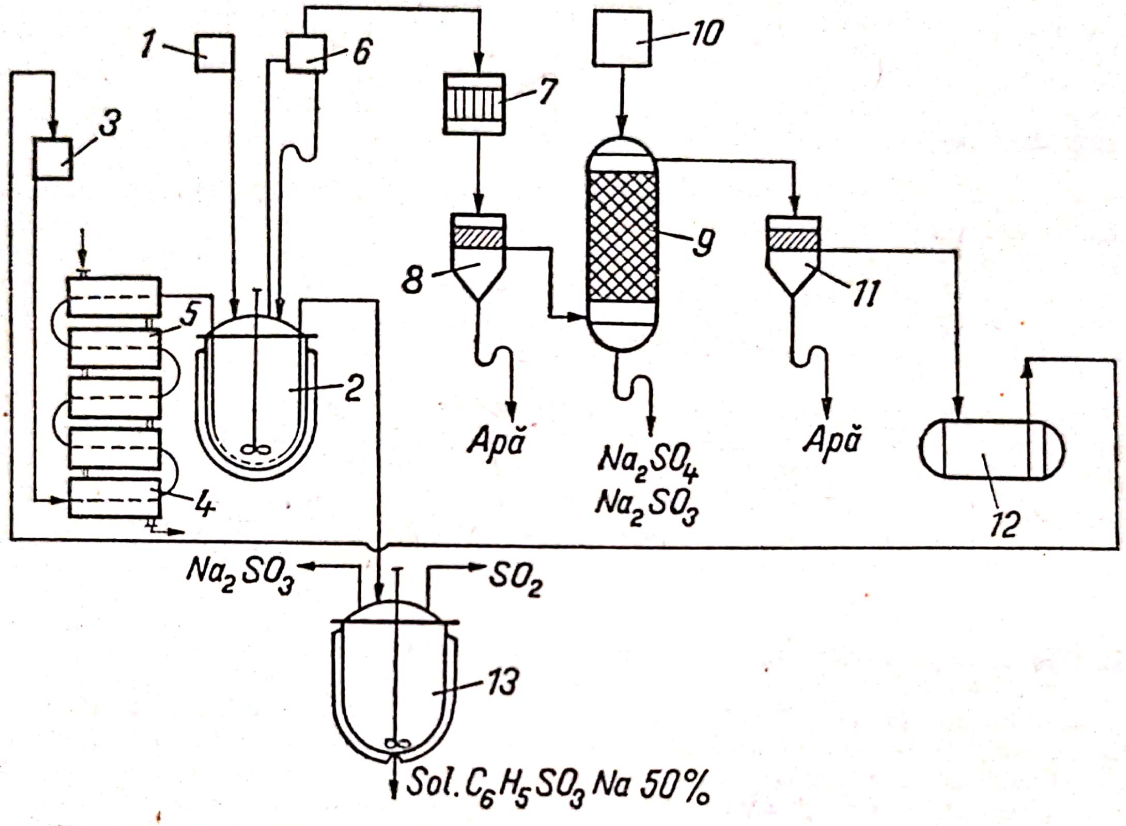


Fig. 4.2. Fabricarea acidului benzensulfonic în fază de vapori:
1 — vas de măsură pentru acid sulfuric; *2* — sulfonator; *3* — vas de alimentare cu benzen; *4* — vaporizator pentru benzen; *5* — supraîncălzitor pentru vaporii de benzen; *6* — separator de picături; *7* — condensator tubular; *8* — separator continuu; *9* — turn de neutralizare umplut cu inele Raschig; *10* — vas de alimentare cu soluție NaOH; *11* — decantor pentru separarea completă a apei; *12* — rezervor pentru benzenul recuperat; *13* — vas de neutralizare.

Se încarcă 500 kg acid sulfuric 95% H_2SO_4/șarjă din vasul de măsură 1 în sulfonatorul 2, unde se încălzește la 100°C, apoi se începe barbotarea vaporilor de benzen, proveniți prin evaporarea și supraîncălzirea benzenului din vasul de alimentare *3*, prin intermediul sistemului *4—5*. La început vaporii de benzen sînt sulfonați în totalitate, pînă cînd concentrația acidului sulfuric scade la 90%, apoi se ridică treptat temperatura și vaporii de benzen antrenează apa de reacție. Separarea și recuperarea benzenului antrenat se face în sistemul *6—12* recirculîndu-se în proces. Sulfomasa cu compoziția (aproximativă) de 93% $C_6H_5SO_3H$, 4% H_2SO_4, 1% H_2O și 2% difenilsulfonă, se trece în vasul *13* unde se neutralizează cu soluție de Na_2SO_3; se prepară astfel o soluție de concentrație 50% $C_6H_5SO_3Na$, din care prin răcire cristalizează cca 98% $C_6H_5SO_3Na$ împreună cu Na_2SO_4 format, care precipită integral. Se cere: 1) Să se menționeze cîteva date constructive ale reactorului *2*. 2) Cantitatea de benzen barbotată în reactorul *2*, pînă în momentul cînd benzenul începe să antreneze apa de reacție (concentrația acidului sulfuric se consideră 90% H_2SO_4, fără a se ține seamă de $C_6H_5SO_3H$ format). 3) Cantitatea de benzen care trebuie barbotată în continuare în masa de reacție, știind că doar 10% din acesta reacționează, restul ieșind din reactor împreună cu apa formată în reacție (se va ține seamă de compoziția finală a sulfomasei). 4) Masa $C_6H_5SO_3Na$ care se precipită/șarjă și puritatea acestuia după filtrare și uscare. 5) Masa de

$(C_6H_5)_2SO_2$ formată/șarjă, care însoțește produsul final uscat obținut. 6) Volumul (c.n.) de SO_2 care se degajă la neutralizarea sulfomasei. 7) Cantitatea necesară de benzen/tona de $C_6H_5SO_3Na$ din produsul final uscat obținut. 8) Să se prezinte comparativ avantajele și dezavantajele celor două metode de sulfonare a benzenului, în fază lichidă și în fază de vapori.

4.3. NITRAREA

Prin nitrare se înțelege operația de *introducere directă* a uneia sau mai multor grupe *nitro* (NO_2) în molecula unui compus organic, în locul unor atomi de hidrogen.

Agenții de nitrare utilizați și condițiile de lucru se aleg în funcție de natura compusului organic. Astfel, în cazul *hidrocarburilor saturate* (alcani și cicloalcani) se lucrează în fază lichidă, cu *acid azotic diluat* (10—20% HNO_3) la temperatură (115—125°C) și sub presiune (3—5 at), de exemplu la nitrarea ciclohexanului și mai rar cu *bioxid de azot lichid*, de exemplu la nitrarea *n*-heptanului; alcanii inferiori C_1—C_5 și ciclohexanul se pot nitra în fază gazoasă, cu *acid azotic concentrat*, la circa 400°C. În cazul *hidrocarburilor aromatice* (benzen, toluen, naftalină etc.) se lucrează de obicei în fază lichidă, utilizîndu-se un amestec de acid azotic, acid sulfuric și mici cantități de apă, numit *amestec „sulfonitric"* (*„nitric"* sau *„nitrant"*); se practică de asemenea nitrarea cu *acid azotic concentrat sau diluat*, fără adaos de acid sulfuric, uneori în *solvent organic* inert în condițiile efectuării reacției (nitrobenzen, clorbenzen, cloroform etc.) și mai rar se lucrează cu *acid azotic în mediu de anhidridă acetică sau în prezența trifluorurii de bor* (care leagă apa de reacție), sau cu *bioxid de azot*. Nitrarea compușilor aromatici se efectuează la temperaturi relativ scăzute (—10° . . . 120°C), o deosebită importanță avînd sistemul de răcire și de agitare al vasului în care are loc reacția, datorită exotermicității acesteia (în special la mononitrare). Există instalații industriale de nitrare cu funcționare continuă sau discontinuă.

Probleme rezolvate

1. Se supun operației de mononitrare 156 kg benzen/șarjă, cu un amestec nitrant avînd compoziția 32% HNO_3, 60% H_2SO_4 și 8% H_2O, final considerîndu-se un consum total al benzenului și acidului azotic din masa de reacție. Se cere: 1) Consumul de amestec nitrant/șarjă. 2) Cantitățile de acid azotic 85% HNO_3, acid sulfuric 98% H_2SO_4 și apă, necesare preparării unei tone de amestec nitrant cu compoziția dată mai sus. 3) Considerînd că fără izolarea mononitrobenzenului masa de reacție se trece la dinitrare, cînd faza anorganică trebuie să conțină 20% HNO_3, 75% H_2SO_4 și 5% H_2O, să se determine cantitățile de acid azotic 99% HNO_3 și acid sulfuric 98% H_2SO_4 care trebuie adăugate/șarjă pentru „fortificarea" amestecului nitrant. 4) Cantitatea de dinitrobenzen/șarjă, dacă randamentul global de fabricare a acestuia este de 88%.

Rezolvare

$$M_{C_6H_6}=78,\ M_{HNO_3}=63,\ M_{H_2SO_4}=98,\ M_{H_2O}=18,\ M_{C_6H_4(NO_2)_2}=168$$

1) $C_6H_6+HNO_3 \xrightarrow{(H_2SO_4)} C_6H_5NO_2+H_2O$

$$\frac{156}{78}=2 \text{ kmoli } C_6H_6/\text{șarjă} \ldots 2 \text{ kmoli } HNO_3/\text{șarjă}$$

$$\frac{2\cdot 63\cdot 100}{32}=393{,}75 \text{ kg amestec nitrant/șarjă.}$$

2) 1 000 t amestec nitrant = 320 kg HNO_3 + 600 kg H_2SO_4 + 80 kg H_2O

x = kg acid azotic 85% HNO_3; y = kg acid sulfuric 98% H_2SO_4; z = kg H_2O

$$\begin{cases} x+y+z=1\,000 \\ x\dfrac{85}{100}=320 \\ y\dfrac{98}{100}=600 \end{cases}$$

de unde

x = 376,470 kg acid azotic 85% HNO_3

y = 612,245 kg acid sulfuric 98% H_2SO_4

z = 11,285 kg apă.

3) La terminarea mononitrării faza anorganică este compusă din:

$393{,}75 \cdot \dfrac{60}{100} = 236{,}25$ kg H_2SO_4 și $393{,}75 \cdot \dfrac{8}{100} + 2 \cdot 18 = 67{,}5$ kg H_2O, având deci masa egală cu 303,75 kg.

Se notează: x = kg acid azotic 99% HNO_3, y = kg acid sulfuric 98% H_2SO_4.

$$\begin{cases} \dfrac{0{,}99x}{303{,}75+x+y}=\dfrac{20}{100} \\ \dfrac{236{,}25+0{,}98y}{303{,}75+x+y}=\dfrac{75}{100} \end{cases}$$

de unde

x = 387,539 kg acid azotic 99% HNO_3

y = 1 227,031 kg acid sulfuric 98% H_2SO_4

4) $168 \cdot 2 \cdot \dfrac{88}{100} = 295{,}68$ kg $C_6H_4(NO_2)_2$

2. Se mononitrează discontinuu 1 000 kg benzen/șarjă în instalația prezentată schematizat în fig. 4.3.

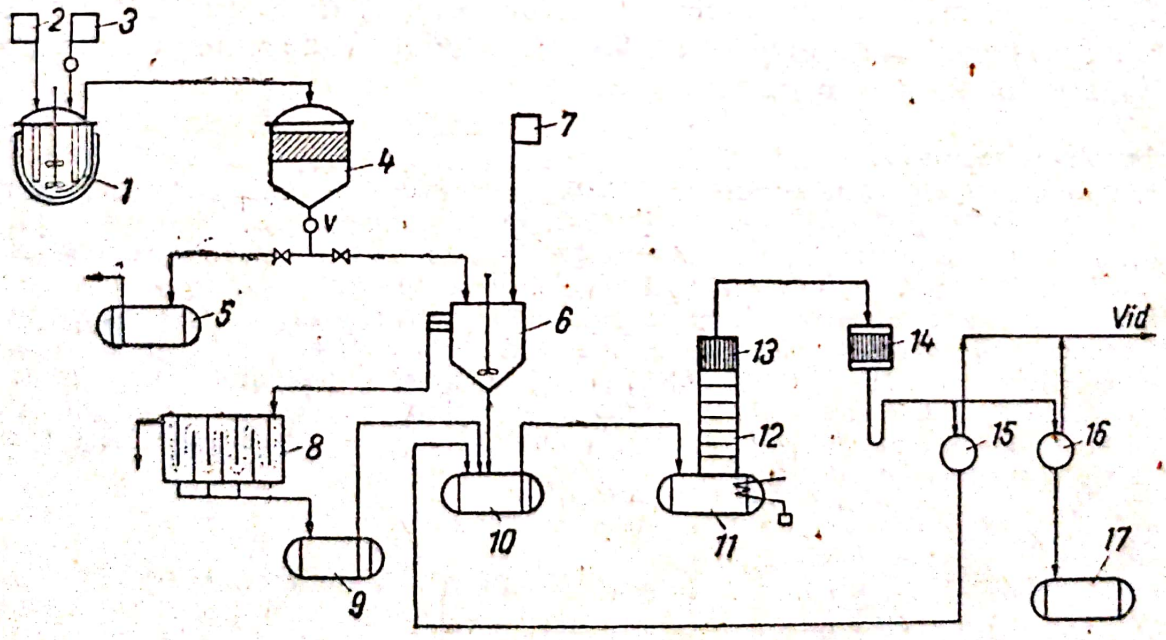


Fig. 4.3. Instalație de fabricare a nitrobenzenului în sistem discontinuu:
1 — nitrator; *2* — vas de măsură pentru benzen; *3* — vas de măsură pentru amestec sulfonitric; *4* — separator; *5* — rezervor pentru acid „uzat"; *6* — vas spălător; *7* — vas de măsură pentru soluție Na_2CO_3; *8* — decantor cu șicane; *9* — rezervor pentru nitrobenzen recuperat; *10* — rezervor pentru nitrobenzen brut; *11* — blaz de distilare; *12* — coloană cu talere; *13* — deflegmator; *14* — condensator; *15, 16* — vase de recepție; *17* — rezervor pentru nitrobenzen pur; *v*-vizor.

Scanned with OKEN Scanner

În nitratorul *1* se introduce benzenul din vasul de măsură *2* și se încălzește la 35—40°C cu abur sau cu apă caldă prin manta. Se adaugă apoi încet amestecul sulfonitric (30% HNO_3, 62% H_2SO_4 și 8% H_2O) din vasul de măsură *3*, sub o bună agitare, concomitent cu aceasta efectuîndu-se răcirea amestecului prin serpentină și manta, în scopul menținerii temperaturii masei la 30—35°C. Spre sfîrșitul introducerii amestecului sulfonitric în vas, se lasă temperatura să se ridice la 50°C, iar după terminarea adăugării acestuia se definitivează reacția prin încălzire la 60°C. Se sifonează apoi masa în vasul *4* unde se separă după decantare stratul de nitrobenzen (ρ=1,21 kg/l) aflat deasupra stratului de acid uzat (ρ=1,4 kg/l); acesta se scurge în rezervorul *5*, iar nitrobenzenul în vasul *6*, unde se fac trei spălări pentru îndepărtarea resturilor acide: cu apă, cu soluție Na_2CO_3 10% la 40—50°C din vasul *7* și din nou cu apă. Nitrobenzenul spălat se scurge în rezervorul *10*, și sub această formă se utilizează direct la reducere sau se trimite la o instalație de purificare prin distilare. Apele de spălare, care ies prin țuțurile laterale ale vasului *6*, antrenează cu ele mici cantități de nitrobenzen și din acest motiv se trimit în bazinul *8* cu șicane, de unde nitrobenzenul colectat pe la partea inferioară a acestuia trece în rezervorul *9* și de aici în rezervorul principal *10*. Se cere: 1) Știind că se lucrează cu un exces de 2% HNO_3, să se calculeze cantitatea necesară de amestec sulfonitric. 2) Compoziția, în kg, a acidului uzat și masa acestuia, cunoscînd că doar 98% din benzen se transformă în nitrobenzen și că faza organică este nemiscibilă cu stratul anorganic. 3) Dacă aciditatea nitrobenzenului brut ajuns în vasul *6* este egală cu 0,5% H_2SO_4 iar la prima spălare se utilizează 1 000 kg apă, să se determine concentrația în acid sulfuric a apei de spălare, considerînd o aciditate reziduală de 0,25% față de nitrobenzenul brut. 4) Cîtă soluție Na_2CO_3 10% este necesară pentru neutralizarea acidului rămas? 5) Să se stabilească volumul de umplere al nitratorului *1* și să se prezinte cîteva date constructive referitoare la acesta. Se dă $\rho_{C_6H_6}$=0,88 kg/l.

Rezolvare

$$M_{C_6H_6}=78,\ M_{C_6H_5NO_2}=123,\ M_{H_2SO_4}=98,\ M_{Na_2CO_3}=106$$

1) $C_6H_6+HNO_3 \xrightarrow{(H_2SO_4)} C_6H_5NO_2+H_2O$

$$\frac{1\,000}{78}\cdot 63\cdot\frac{102}{100}=823{,}846 \text{ kg } HNO_3;\quad 823{,}846\,\frac{100}{30}=2\,746{,}153 \text{ kg amestec sulfonitric}$$

2) $$823{,}846-\frac{1\,000}{78}\cdot 63\cdot\frac{98}{100}=32{,}308 \text{ } HNO_3 \text{ exces}$$

$$2\,746{,}153\cdot\frac{62}{100}=1\,702{,}615 \text{ kg } H_2SO_4$$

$$2\,746{,}153\cdot\frac{8}{100}+\frac{1\,000}{78}\cdot 18\cdot\frac{98}{100}=445{,}846 \text{ kg } H_2O;$$

$$32{,}307+1\,702{,}615+445{,}846=2\,180{,}768 \text{ kg acid uzat}$$

3) $$\frac{1\,000}{78}\cdot 123\cdot\frac{98}{100}=1\,545{,}384 \text{ kg } C_6H_5NO_2 \text{ format;}$$

$$1\,000\cdot\frac{2}{100}=20 \text{ kg } C_6H_6 \text{ nereacționat.}$$

Se notează cu x= kg H_2SO_4 conținut de nitrobenzenul brut, deci

$$\frac{x}{1\,545{,}384+20+x}=\frac{0{,}25}{100},\ \text{de unde } x=7{,}866 \text{ kg } H_2SO_4.$$

Fie y= kg H_2SO_4 conținut de nitrobenzenul brut după prima spălare, deci:

$$\frac{y}{1\,545{,}384+20+y}=\frac{0{,}25}{100},$$

Scanned with OKEN Scanner

de unde $y=3{,}923$ kg H_2SO_4;

$7{,}866-3{,}923=3{,}943$ kg H_2SO_4 extras de cele 1 000 kg apă de spălare.

Concentrația: $\frac{3{,}943}{1\,003{,}943}\cdot 100=0{,}393\%$ H_2SO_4

4) $H_2SO_4+Na_2CO_3 \longrightarrow Na_2SO_4+CO_2+H_2O$

98 kg..... 106 kg Na_2CO_3

3,923 kg..... z $\quad z=4{,}243$ kg Na_2CO_3... $4{,}243\cdot\frac{100}{10}=42{,}43$ kg sol. Na_2CO_3 10%.

5) Volumul de umplere al nitratorului este egal cu suma dintre volumul de nitrobenzen format, volumul acidului uzat și volumul de benzen nereacționat:

$$V_u=\frac{1\,545{,}384}{1{,}21}+\frac{2\,180{,}768}{1{,}4}+\frac{20}{0{,}88}=2\,857{,}595\ \text{l}.$$

Vasul de nitrare *1* este construit din fontă sau oțel, prevăzut cu agitator elice sau șnec cu 120—300 rot/min, manta de încălzire-răcire și manșon sau serpentina interioară din plumb, pentru răcire suplimentară.

Probleme propuse

1. Pentru mononitrarea completă a 54,6 kg benzen se folosește un amestec sulfonitric cu compoziția 30% HNO_3, 60% H_2SO_4 și restul apă. Considerînd că mononitrobenzenul format se separă complet de acidul uzat și că acesta mai conține 0,9 kg HNO_3, se cere: 1) Masa amestecului sulfonitric utilizat. 2) Compoziția, în kg, a acidului uzat și masa nitrobenzenului format.

2. Ce cantități: *A* de acid azotic 98% HNO_3, *B* de acid sulfuric 96% H_2SO_4 și *C* de acid uzat cu compoziția 1% HNO_3, 76% H_2SO_4 și 23% H_2O, sînt necesare pentru a prepara două tone de amestec sulfonitric cu compoziția 29,9% HNO_3, 57,2% H_2SO_4 și 12,9% H_2O? Cantitatea de benzen care poate fi mononitrată cu amestecul sulfonitric preparat, dacă acidul uzat rezultat conține 2% HNO_3 și volumul de mononitrobenzen ($\rho=1{,}21$ kg/l) care se formează, acesta fiind nemiscibil cu faza anorganică.

3. La nitrarea a 256 kg naftalină cu amestec sulfonitric se formează 1-nitronaftalină cu un $\eta=98\%$ și dinitronaftalină (izomerii 1,5 și 1,8) cu un $\eta=1{,}5\%$, restul fiind rășini care nu conțin azot în moleculă. Să se determine cantitatea de acid azotic 98% HNO_3 necesar preparării amestecului sulfonitric, dacă HNO_3 se ia în exces de 8% față de cel practic consumat la formarea nitroderivaților menționați.

4. Într-o instalație cu funcționare discontinuă se mononitrează dodecan în fază lichidă, la 188°C, cu vapori de acid azotic, obținuți prin evaporarea unui acid azotic 65,3% HNO_3. Se lucrează cu un raport molar $C_{12}H_{26}$: $HNO_3=1:1$. Se cere: 1) Compoziția procentuală a masei organice brute rezultată în urma nitrării, considerînd că: a) aceasta conține 8% din dodecanul inițial nereacționat; b) singurii produși secundari formați sînt dinitrododecanii; c) consumul de HNO_3 este de 93% și doar pentru nitrare. 2) Cantitatea de acid azotic 65,3% HNO_3 necesar/tona de mononitrododecan format.

5. La nitrarea propanului în fază gazoasă, cu vapori de soluție HNO_3 50%, în reactor cu dispersie de săruri topite ($NaNO_3+NaNO_2+KNO_3$) la 405°C, are loc obținerea mononitropropanilor cu un $\eta=40\%$. Admițînd că din reacție rezultă ca produși secundari doar dinitropropani, se cere: 1) Raportul molar de formare $C_3H_7NO_2$: $C_3H_6(NO_2)_2$, pentru o conversie totală de 48% a propanului. 2) Ce cantități de mononitropropani izomeri se pot fabrica dintr-un metru cub de propan, dacă raportul molar de formare al acestora este 2-nitropropan: 1-nitropropan = 4 :1. 3) Masa soluției HNO_3 50% care se consumă /tonă de propan nitrat, în condițiile prezentate.

Scanned with OKEN Scanner

6. O variantă de lucru la mononitrarea benzenului în fază lichidă constă în utilizarea unui amestec sulfonitric cu o capacitate deshidratantă inițială $CD_i=7$, ajungîndu-se în final la o capacitate deshidratantă $CD_f=3$.

[*Notă*: prin capacitate deshidratantă se înțelege raportul dintre masa H_2SO_4 și a H_2O în amestecul respectiv. (CD_i la începutul nitrării și respectiv, CD_f la terminarea nitrării)].

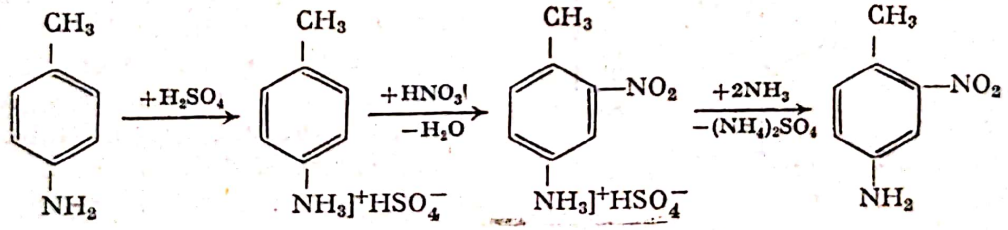
Știind că se lucrează cu un exces de 1% HNO_3 peste cantitatea teoretică necesară, se cere: 1) Cantitatea și compoziția procentuală de masă a amestecului sulfonitric utilizat la nitrarea unui kmol de benzen. 2) Cantitățile de acid azotic 98% HNO_3, acid sulfuric 94% H_2SO_4 și apă, utilizate la prepararea amestecului sulfonitric necesar nitrării a 998,4 kg de benzen.

7. Prin nitrarea acetanilidei cu amestec sulfonitric, la 0—3°C, rezultă un amestec de izomeri mononitrați, în raportul molar *para* : *orto*=9 : 1. Se cere: 1) Masa 4-nitroanilinei obținută/tona de acetanilidă, dacă randamentul global pentru faza de hidroliză și separare este de 89%. 2) Știind că amestecul sulfonitric conține 30% HNO_3, să se stabilească necesarul din aceasta/tona de acetanilidă supusă nitrării.

8. O cantitate de 448 kg naftalină supusă mononitrării cu amestec sulfonitric, la 30—60°C, se transformă în proporție de 95% în 1-nitronaftalină, iar restul se consideră că se dinitrează. Se cere: 1) Masa amestecului de nitroderivați obținuți și compoziția procentuală a acesteia, știind că izomerii dinitrici formați se află în raportul molar 1,5- : 1.8-=1 : 2,65. 2) După prelucrarea masei, amestecul de nitroderivați se recristalizează din solvenți obținîndu-se cu un $\eta=90\%$ 1-nitronaftalină pură; să se determine masa acesteia și η global de obținere, față de naftalina inițial dată.

9. Pentru mononitrarea a 900 kg clorbenzen, care se face între 30—60°C, se utilizează un amestec sulfonitric cu compoziția: 18% HNO_3, 71% H_2SO_4 și 11% H_2O, luîndu-se 2% HNO_3 exces peste cantitatea teoretic necesară. Se cere: 1) Să se determine cantitățile de 2-nitroclorbenzen, 4-nitroclorbenzen și 3-nitroclorbenzen care se obțin, știind că din reacție rezultă amestec de izomeri în proporția 34% *orto*, 65,6% *para* și 0,4% *meta*, iar conversia clorbenzenului în mononitroclorbenzeni este de 98% (restul de clorbenzen se transformă în dinitroclorbenzen). 2) Cantitatea de amestec sulfonitric, cu compoziția de mai sus, consumată practic la mononitrare. 3) Compoziția, în kg, a acidului uzat la terminarea mononitrării, considerînd cele două faze, organică și anorganică, nemiscibile.

10. Nitrarea 4-aminotoluenului se poate efectua conform următoarei succesiuni de reacții:



Se cere: 1) Să se justifice poziția de grefare a grupei nitro. 2) Știind că pentru prepararea sulfatului acid al 4-aminotoluenului se lucrează cu un raport molar 4-aminotoluen: H_2SO_4=1 : 5, să se determine necesarul de acid sulfuric 96% H_2SO_4/tona de 4-aminotoluen 3) Pornindu-se de la 220,573 kg 4-aminotoluen brut, care conține 1% impurități și 2% umiditate, să se calculeze cantitatea de 2-nitro-4-aminotoluen obținută, cunoscînd că toate reacțiile au loc cu randament cantitativ (100%), iar pierderile globale exprimate în produs final, în urma prelucrărilor pe faze, sînt de 4 kg.

11. La nitrarea benzenului s-au folosit 500 kg amestec sulfonitric cu un conținut de 15% HNO_3. După terminarea reacției, faza anorganică (acidul uzat, nemiscibil cu faza organică) conține 1,5% HNO_3. Se cere: 1) Cantitatea de nitrobenzen format. 2) Concentrația H_2SO_4 în acidul uzat (dacă acesta conține 104,5 kg apă), precum și în amestecul sulfonitric inițial.

12. Se supune nitrării discontinue, în fază gazoasă la 430°C, un volum de 224 l (c.n.) amestec butan-propan, conținînd a% butan (volumetric). Știind că se utilizează soluție HNO_3 50% drept

Scanned with OKEN Scanner

agent de nitrare, conversia butanului fiind x% iar a propanului y%, se cere: 1) Să se calculeze compoziția în moli a amestecului organic rezultat în urma nitrării, considerînd că prin nitrare s-au format numai mononitroderivați. 2) Cantitatea de soluție HNO_3 50% consumată de amestecul de butan și propan dat, în condițiile descrise mai sus.

4.4. HALOGENAREA

Prin halogenare se înțelege introducerea directă a unuia sau mai multor atomi de halogen X(F, Cl, Br, I) în molecula substanțelor organice. Aceasta se poate realiza fie prin substituție, fie prin adiție.

Dintre agenții de halogenare frecvent utilizați se menționează:

— *pentru substituție*: halogenii (Cl_2Br_2), halogenuri de sulfuril (SO_2X_2), de tionil (SOX_2), protohalogenuri de sulf (S_2X_2), trihalogenuri de azot (NX_3), pentahalogenuri de fosfor (PX_5), amestecuri care generează halogeni în stare născîndă (de ex. HCl + $+NaClO_3$) etc.

— *pentru adiție* — halogenii, hidracizii halogenați, acizii hipohalogenoși precum și sărurile lor.

Reacțiile de halogenare pot avea loc în prezența catalizatorilor (halogenuri metalice în cazul substituției nucleului aromatic), fotochimic (lumină UV, radiații γ — mai ales în cazul adiției în seria aromatică sau substituției la catena laterală alifatică a hidrocarburilor aromatice), în prezența unor inițiator radicalici (peroxid de benzoil, azoizobutironitril etc. în cazul adițiilor).

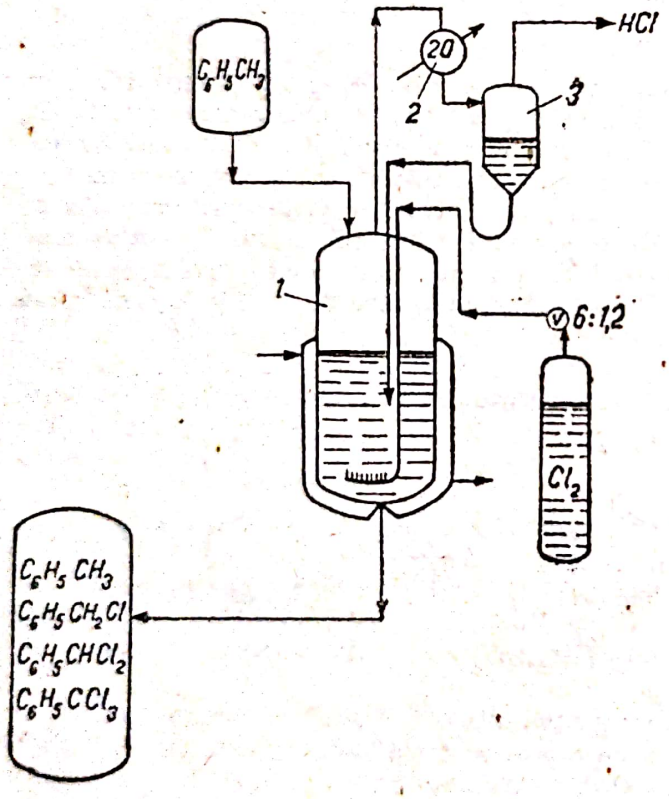


Fig. 4.4. Instalație discontinuă de fabricare a clorurii de benzil:
1 — reactor de clorurare; *2* — schimbător de căldură; *3* — separator gaz-lichid; *v* — reductor de presiune.

Probleme rezolvate

1. Într-o instalație discontinuă de fabricare a clorurii de benzil (v. fig. 4.4) se prelucrează 460 kg toluen/șarjă.

Se cere: 1) Știind că masa de reacție la sfîrșitul clorurării conține 30% toluen, 60% clorură de benzil, 8% clorură de benziliden și 2% feniltriclormetan, să se stabilească raportul molar de formare a produșilor de reacție. 2) Consumul de clor (masă și volum) la 1,2 at/șarjă.) 3) Ce cantitate de soluție HCl 36,5% se poate prepara/șarjă, prin absorbția în apă a acidului clorhidric degajat din reacție. 4) Care este consumul de toluen/tona de clorură de benzil, știind că toluenul nereacționat se recirculă cu un randament de 97%. 5) Procentul de clor în masa de reacție rezultată. 6) Poate fi procentul de clor din masa de reacție un criteriu univoc în vederea stabilirii compoziției acesteia?

Scanned with OKEN Scanner

Rezolvare

1) $M_{C_6H_5CH_3}=92$; $M_{C_6H_5CH_2Cl_3}=126,5$; $M_{C_6H_5CHCl_2}=161$

$M_{C_6H_5CCl_3}=195,5$; $n_{C_6H_5CH_3/\text{şarjă}}=\frac{460}{92}=5$ kmoli

$m_{\text{de reacţie/şarjă}}=x$ kg

$m_{C_6H_5CH_3}=0,3x$; $n_{C_6H_5CH_3}=\frac{0,3x}{92}$ kmoli; $m_{C_6H_5CH_2Cl}=0,6x$

$n_{C_6H_5CCl_3}=\frac{0,6x}{126,5}$ kmoli; $m_{C_6H_5CHCl_2}=0,08x$; $n_{C_6H_5CHCl_2}=\frac{0,08x}{161}$ kmoli

$m_{C_6H_6CCl_3}=0,02x$; $n_{C_6H_5CCl_3}=\frac{0,02x}{195}$. Prin raportarea numărului de moli din fiecare component, astfel determinat rezultă $C_6H_5CH_2Cl_2 : C_6H_5CHCl_2 : C_6H_5CCl_3 = 46,24 : 4,84 : 1$

2) $\frac{0,3x}{92}+\frac{0,6x}{126,5}+\frac{0,08x}{161}+\frac{0,02x}{195}=5$. Rezultă $x=581,164$

$m_{C_6H_5CH_3/\text{şarjă}}=174,349$ kg; $m_{C_6H_5CH_2Cl/\text{şarjă}}=348,698$ kg

$m_{C_6H_5CHCl_2/\text{şarjă}}=46,493$ kg; $m_{C_6H_5CCl_3}=11,623$ kg

$n_{Cl_2/\text{şarjă}}=\frac{0,6\cdot 581,164}{126,5}+2\cdot\frac{0,08\cdot 581,164}{161}+3\cdot\frac{0,02\cdot 581,164}{195,5}=3,512$ kmoli

$m_{Cl_2/\text{şarjă}}=249,352$ kg; $V_{Cl_2/\text{şarjă}}=78,668$ m³ (c.n.).

$V_{Cl_2 \text{ la } 1,2 \text{ at/şarjă}}=65,556$ m³.

3) $m_{HCl\ 36,5\ \%/\text{şarjă}}=\frac{3,512\cdot 36,5\cdot 100}{36,5}=351,2$ kg.

4) $m_{C_6H_5CH_3 \text{ nereacţionat/şarjă}}=581,164\cdot 0,3=174,349$ kg;

$m_{C_6H_5CH_3 \text{ recuperat}}=174,349\cdot 0,97=169,118$ kg (se recirculă)

$m_{C_6H_5CH_3 \text{ consumat/şarjă}}=460-169,118=290,882$ kg

$\frac{290,882\cdot 1000}{348,698}=834,194$ kg toluen/tona de clorură de benzil.

5) $\%Cl=\frac{249,352}{581,164}\cdot 100=42,9$.

6) Considerînd că masa de reacţie conţine: $n_{C_6H_5CH_3}=x$; $n_{C_6H_5CH_2Cl}=y$; $n_{C_6H_5CHCl_2}=z$; $n_{C_6H_5CCl_3}=t$ în 100 g amestec, atunci: $(y+2z+3t)\,35,5=a$ şi $92x+126,5y+161z+195,5t=100$ de unde se duce că nu pot fi calculaţi x, y, z, t din lipsă de relaţii suficiente. Deci procentul de clor, nu este un criteriu univoc al compoziţiei.

2. La clorurarea benzenului rezultă un amestec de monoclorbenzen şi benzen, care conţine a% clor. Se cere: 1) Să se stabilească dependenţa conversiei benzenului de valoarea lui a. 2) Să se precizeze de ce în instalaţiile industriale de fabricare a monoclorbenzenului, procesul de clorurare se conduce doar pînă la o conversie de 50—60% a benzenului.

Rezolvare

1) $M_{C_6H_6}=78$; $M_{C_6H_5Cl}=112,5$. Considerînd că 100 kg amestec conţin: $n_{C_6H_6}=x$ şi $n_{C_6H_5Cl}=y$ rezultă: $\begin{cases}78x+112,5y=100\\35,5y=a\end{cases}$

Scanned with OKEN Scanner

de unde: $y=0{,}028a$ și $x=1{,}282-0{,}040a$.

$$\text{Conversia } \%C_6H_6 = \frac{2{,}8a}{1{,}282-0{,}012a}$$

2) Pentru evitarea formării de produși policloruraţi (diclorbenzen, triclorbenzen etc).

Probleme propuse

1. Un amestec de clorură de metilen și cloroform rezultat în urma clorurării metanului conține 85 % Cl_2. Se cere: 1) Să se exprime compoziţia amestecului în procente de masă în clorură de metilen și cloroform. 2) Raportul molar de formare al celor doi compuși.

2. Se supun clorurării 546 kg benzen/șarjă. Știind că masa de reacţie rezultată după terminarea procesului conţine 78,75 % clorbenzen, 14,7 % diclorbenzen și 6,55 % benzen nereacţionat, să se determine: 1) Cantităţile de produși cloruraţi fabricate/șarjă, randamentul de izolare a acestora fiind de 96 %. 2) Randamentul de formare a clorbenzenului 3) Conversia benzenului.

3. La clorurarea metanului la 400°C în fază gazoasă se utilizează următorul amestec de gaze/h: x m³ Cl_2, 11,2 m³ CH_4 și 44,8 m³ N_2 (toate volumele sînt măsurate în c.n.), avînd loc consumarea întregii cantităţi de clor introdus.

Gazele rezultate în urma procesului sînt răcite la —30°C, cînd condensează toţi metanii halogenaţi. După absorbţia acidului clorhidric din fracţiunea gazoasă, în apă, amestecul de azot

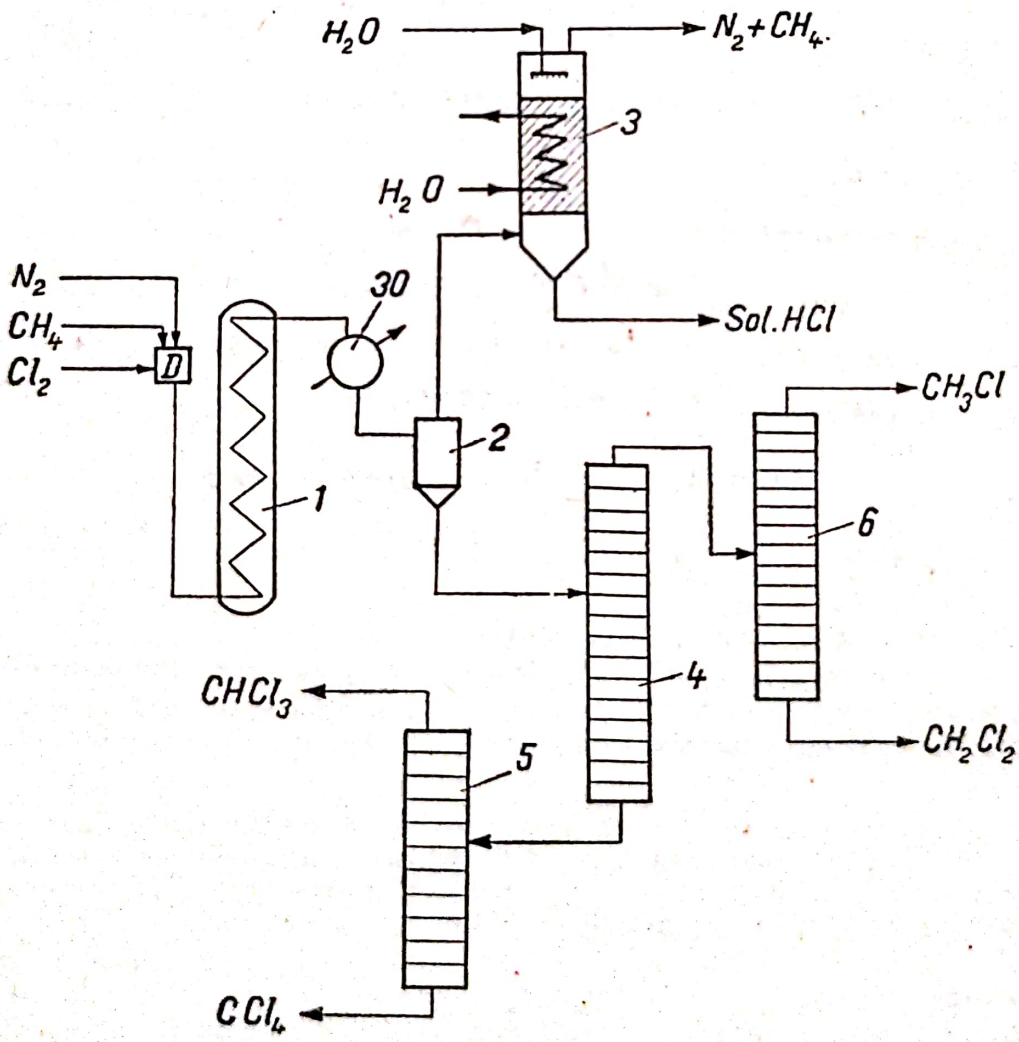


Fig. 4.5. Instalaţie continuă de clorurare a metanului:
1 — reactor de clorurare; *2* — separator; *3* — coloană de absorbţie; *4, 5, 6* — coloane de rectificare.

Scanned with OKEN Scanner

și metan nereacționat se reintroduce în reacție. Clormetanii lichizi se supun rectificării, în vederea izolării lor. În fig. 4.5 este redat schematic fluxul tehnologic.

Știind că amestecul organic care părăsește reactorul de sinteză are următoarea compoziție, în moli: 3 % CH_3Cl, 17 % CH_2Cl_2, 56 % $CHCl_3$, 23 % CCl_4 și 1 % CH_4 se cere: 1) Să se stabilească volumul x (c.n.) de clor consumat pe oră, în reactorul de sinteză. 2) Compoziția în procente volumetrice a amestecului gazos rămas în urma răcirii la —30°C. 3). Densitatea, ρ°, a amestecului de la punctul 2. 4) Volumul gazelor recirculate/h. 5) Masa soluției 36,5 % HCl rezultată/h. 6) Cantitățile de produși cloruraţi fabricate/h. 7) De ce se introduce azotul în gazele de sinteză?

4. Se fabrică 1,2-dicloretan prin barbotare de etenă și clor ($C_2H_4 : Cl_2 = 1{,}05 : 1$, molar) în mediu de 1,2-dicloretan, la 30°C. În urma acestei operații, întreaga cantitate de clor introdusă reacționează, convertindu-se 95 % în 1,2-dicloretan, prin adiție la etenă și restul în 1,2,2-tricloretan, prin adiție urmată de substituție. Știind că se prelucrează 64,68 m^3 (c.n.) C_2H_4/h, se cere: 1) Volumul (c.n.) de clor necesar /h. 2) Masa produselor clorurate care rezultă/h. 3) Cantitatea de soluție NaOH 10 % consumată pentru neutralizarea HCl format/h. 4) De ce este necesară păstrarea unei temperaturi scăzute în timpul procesului?

5. La fabricarea Freonului 12 (CCl_2F_2) se tratează 308 kg tetraclorură de carbon/șarjă, cu cantitatea stoechiometric necesară de acid fluorhidric, în prezența clorurii de stibiu topite, drept catalizator. Se cere: 1) Cantitatea de freon fabricată/șarjă știind că amestecul lichid rezultat în urma procesului conține 1,8 % CCl_4, iar randamentul de izolare al freonului este 97 %. 2) Volumul (c.n.) acidului clorhidric degajat.

6. La fabricarea tetrafloretenei se utilizează ca materii prime cloroformul și acidul fluorhidric. Admițînd că în proces reactanții se utilizează în raport stoechiometric, se cere: 1) Volumul (c.n.) total de acid clorhidric degajat/tona de tetrafluoretenă. 2) Consumurile specifice/tona de tetrafluoretenă. (Randamentul reacției se consideră 100 %).

7. La obținerea benzinei cu cifră octanică ridicată prin utilizarea tetraetilplumbului, se adaugă în benzină 0,01 % dibrometan. Se cere: 1) Consumul de dibrometan/tona de benzină. 2) Știind că în sinteza dibrometanului se utilizează un raport molar etenă: brom 1,1 : 1, să se calculeze consumurile specifice/l de dibrometan ($\rho = 2{,}18$ g/ml), considerînd randamentul reacției de 100 %.

8. La perfluorurarea metanului se utilizează drept reactanți fluor și metan, ambii diluați cu azot în raport molar $CH_4 : N_2 = 1 : 25$ și $F_2 : N_2 = 1 : 25$, anterior introducerii în reactorul de sinteză. Conversia metanului este totală. Știind că randamentul reacției de preparare a tetrafluormetanului este de 86 % și că masă de reacție nu mai conține fluor, metan, sau alți metani fluoruraţi, se cere: 1) Să se indice reacția secundară care determină diferența dintre valoarea conversiei și a randamentului. 2) Considerînd că masa de reacție părăsește reactorul în fază gazoasă, să se exprime concentrația sa în procente volumetrice. 3) Masa tetrafluormetanului fabricat/tona de metan. 4) Volumul (c.n.) de acid fluorhidric degajat/tona de tetrafluormetan fabricat. 5) Volumul (c.n.) total al amestecului gazos (reactanți și azot) necesar/tona de CF_4 fabricat.

9. La clorurarea fotochimică a toluenului se formează un amestec de clorură de benzil și clorură de benziliden care conține 34,3 % clor. Știind că se prelucrează 690 kg toluen/șarjă, conversia acestuia fiind de 80 % se cere: 1) Să se calculeze cantitățile de produși cloruraţi fabricate/șarjă și raportul molar de formare al acestora. 2) Volumul (c.n.) de clor consumat/șarjă. 3) Cîte kilograme soluție HCl 18,25 % rezultă/șarjă, prin absorbția în apă a acidului clorhidric degajat din reacție. 4) Restul de toluen se clorurează la nucleu, conducînd la un amestec de izomeri monocloruraţi, în raport molar *orto* : *para* de 2 : 1. Să se calculeze ce cantități din aceste produse rezultă în sinteză/șarjă.

10. La clorurarea antrachinonei, dizolvată în acid sulfuric concentrat, cu clor gazos la 20°C, rezultă 1, 4, 5, 8-tetraclorantrachinonă cu un randament de 86 % față de antrachinonă. Se cere: 1) Știind că din reacție mai rezultă numai triclorantrachinonă, să se calculeze masa produselor de clorurare/tona de antrachinonă introdusă în proces, la o conversie totală a acesteia. 2) Cît H_2SO_4 98 % se consumă/tona de antrachinonă, dacă raportul molar antrachinonă: H_2SO_4

Scanned with OKEN Scanner

este de 1 : 6? 3) Peste cîtă apă trebuie turnată masa de reacție rezultată dintr-o tonă de antrachinonă, în vederea precipitării derivaților halogenați, știind că faza anorganică trebuie să conțină 49% H_2SO_4 (se neglijează solubilitatea HCl și Cl_2 în acid sulfuric)?

11. Pentru sinteza 2,4-dibrom-1-aminoantrachinonei, se adaugă 535,2 kg soluție 50% 1-aminoantrachinonă în H_2SO_4 peste apă, apoi suspensia obținută se tratează la 25°C cu 422,4 kg Br_2. După definitivarea reacției (la 40—50°C), se distruge bromul dizolvat în masă cu bisulfit de sodiu, amestecul se filtrează și se spală cu multă apă, pînă la filtrat neutru. Considerînd randamentul reacției de 100%, se cere: 1) Determinarea cantităților de acid sulfuric 98% H_2SO_4 și oleum 5% SO_3 necesare preparării soluției inițial date. 2) Raportul molar al reactanților și masa de HBr format la bromurare. 3) Cantitatea de $NaHSO_3$ necesară distrugerii Br_2 dizolvat în masă, dacă acesta reprezintă 50% din excesul adăugat (restul se pierde prin volatilizare). 4) Masa precipitatului umed, dacă acesta conține 75% apă.

4.5. HIDROGENAREA ȘI REDUCEREA

Hidrogenarea reprezintă procesul de introducere a hidrogenului molecular în molecula unei substanțe organice. Operația are loc în prezența unor catalizatori care pot fi: metale (fier, nichel, cobalt, cupru, platină, paladiu), oxizi metalici (oxid de cupru, oxid de zinc, oxid de crom), săruri anorganice (cromați) etc. Industrial, reacțiile de hidrogenare au loc la temperaturi și presiuni ridicate, la un contact scurt al masei de reacție cu catalizatorul.

Reducerea reprezintă procesul de introducere a hidrogenului în stare născîndă în molecula unei substanțe organice. Operația are loc în absența catalizatorilor și se efectuează mai ales asupra compușilor organici cu azot, în vederea preparării aminelor aromatice. Pentru realizarea reducerii este necesară prezența în masa de reacție a unor donori de protoni (acizi, apă, alcooli etc.) și a unor donori de electroni (metale sau săruri ale acestora).

Cea mai rațională clasificare a proceselor de reducere se face în funcție de *p*H-ul mediului de reacție și anume: reducere în mediu neutru (ex. cu fer și apă în prezența electroliților), reduceri în mediu acid (ex: zinc și un acid), reduceri în mediu alcalin (ex: zinc în mediu apos alcalin; bisulfuri, sulfuri sau polisulfuri în mediu apos).

Probleme rezolvate

1. Într-un reactor catalitic se introduce la 350°C și 250 at un volum de 37, 38 m^3/h gaz de sinteză $CO : H_2 = 1 : 2$ (molar), în vederea fabricării alcoolului metilic. Se cere: 1) Volumul (c.n.) de *gaz de apă* necesar preparării amestecului de reactanți consumat/h și cantitatea de CO_2 care trebuie eliminată din gazele de conversie, înainte de introducerea lor în reactorul de sinteză. 2) Masa alcoolului metilic obținut, dacă conversia gazului de sinteză pentru formarea lui este de 15%. 3) Care este conversia totală a gazului de sinteză dacă din proces mai rezultă și 6,21 kg de dimetileter?

Rezolvare

$$M_{CO_2}=44,\ M_{CH_3OH}=32,\ M_{(CH_3)_2O}=46$$

1) $V_{gaz.sinteză}(c.n.) = \dfrac{250 \cdot 37{,}38 \cdot 273}{1 \cdot 623} = 4\,095\ m^3;\quad \dfrac{4\,095}{22{,}4} = 182{,}8125$ kmoli gaz sinteză

din care $\dfrac{182{,}8125}{3} = 60{,}9375$ kmoli CO și $60{,}9375 \cdot 2 = 121{,}875$ kmoli H_2

Scanned with OKEN Scanner

$$C+H_2O \longrightarrow CO+H_2 \text{ (gaz de apă)}$$

$$1{,}5CO+1{,}5H_2 \xrightarrow[cat]{t^\circ} CO+2H_2+0{,}5CO_2$$

60,9375 kmoli CO din gaz sinteză $1{,}5 \cdot 2 \cdot 60{,}9375 \cdot 22{,}4 = 4095$ m³ (c.n.) gaz de apă şi $\frac{60{,}9375}{2} \cdot 44 =$ $= 1\,340{,}625$ kg CO_2

2) $CO+2H_2 \xrightarrow[cat]{t^\circ} CH_3OH$

$$m_{CH_3OH} = 182{,}8125 \cdot \frac{15}{100} \cdot \frac{1}{3} \cdot 32 = 292{,}5 \text{ kg}$$

3) $2CO+4H_2O \longrightarrow CH_3-O-CH_3+H_2O$

$\frac{6{,}21}{46} = 0{,}135$ kmoli $(CH_3)_2O \ldots 6 \cdot 0{,}135 = 0{,}81$ kmoli gaz sinteză consumat.

$$\text{conv.} = \frac{182{,}8125 \cdot \frac{15}{100} + 0{,}81}{182{,}8125} \cdot 100 = 15{,}443\,\%.$$

2. Într-o instalaţie continuă de hidrogenare a nitrobenzenului (fig. 4.6) se prelucrează 627,55 kg nitrobenzen/h. Ştiind că se utilizează o cantitate de hidrogen de 20 ori mai mare faţă de cea necesară teoretic în reacţie, se cere: 1) Volumul (c.n.) de hidrogen necesar/h dacă nitrobenzenul conţine 2 % anilină, ca urmare a utilizării sale la extracţia acesteia din apele de anilină.

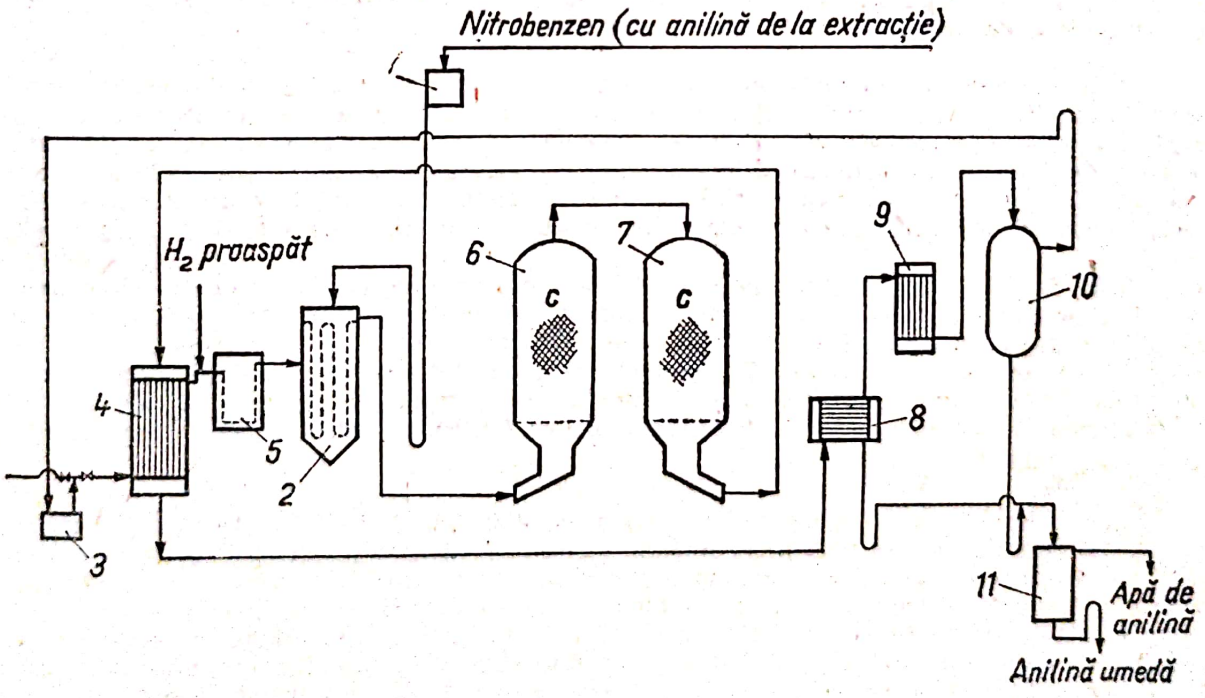


Fig. 4.6. Instalaţie de reducere catalitică a nitrobenzenului la anilină:
1 — vas de măsură pentru nitrobenzen; 2 — evaporator tubular; 3 — suflantă; 4, 5 — schimbătoare de căldură; 6, 7 — reactoare pentru reducere; 8, 9 — condensatoare; 10 — separator; 11 — condensator; c — catalizator.

Scanned with OKEN Scanner

2) Compoziția procentuală volumetrică a amestecului gazos introdus în reactorul *6*. 3) Compoziția în procente volumetrice a gazelor care părăsesc reactorul *7*, considerînd conversia nitrobenzenului totală. 4) Masa anilinei obținută /h, dacă randamentul de izolare al acesteia este de 98%

Rezolvare

$$M_{C_6H_5NO_2}=123 \qquad M_{C_6H_5NH_2}=93$$

1) $C_6H_5NO_2+3H_2 \longrightarrow C_6H_5NH_2+2H_2O$

$\frac{627{,}55\cdot 0{,}89}{123}\approx 5$ kmoli $C_6H_5NO_2$ pur . . . $5\cdot 3\cdot 22{,}4=6\,720$ m^3 H_2 consumat

2) $\frac{627{,}55\cdot 0{,}02}{93}\approx 0{,}135$ kmoli $C_6H_5NH_2$ conținută de nitrobenzen

5 kmoli $C_6H_5NO_2$ (vap)$+5\cdot 3\cdot 20$ kmoli $H_2+0{,}135$ kmoli $C_6H_5NH_2$(vap)$=305{,}135$ kmoli amestec
%vol= %molar; $\%C_6H_5NO_2=1{,}639$, $\%H_2=98{,}317$, $\%C_6H_5NH_2=0{,}044$
3) $(5+0{,}135)$ kmoli $C_6H_5NH_2$(vap)$+(300-15)$ kmoli H_2+10 kmoli H_2O(vap)$=300{,}135$ kmoli amestec

$$\%C_6H_5NH_2=1{,}711, \qquad \%H_2=94{,}957, \qquad \%H_2O=3{,}332$$

4) $5{,}135\cdot 93\cdot 0{,}98\approx 468$ kg $C_6H_5NH_2$

Probleme propuse

1. Într-o instalație discontinuă se realizează hidrogenarea lauratului de butil, la 300 at și 300°C, în prezența cromitului de cupru drept catalizator. Se cere: 1) Să se scrie reacția chimică și să se justifice de ce procesul decurge avantajos, din punctul de vedere al randamentului, la 300 at. 2) Compoziția procentuală a amestecului organic rezultat în urma reacției, dacă $\eta=98\%$. 3) Volumul (c.n.) de hidrogen necesar/kmol de alcool lauric fabricat, știind că se utilizează un exces de 200% față de cantitatea stoechiometric necesară.

2. Se hidrogenează discontinuu adiponitril, la 100°C și 600 at utilizînd un catalizator pe bază de cobalt. Știind că randamentul de formare a hexametilendiaminei este de 97%, atunci cînd masa de reacție conține NH_3 (10% din masa nitrilului), se cere: 1) Să se justifice prezența amoniacului în masa de reacție. 2) Volumele (c.n.) de NH_3 și H_2 necesare pentru hidrogenarea unei tone de adiponitril, știind că se utilizează un exces de 400% H_2 față de cantitatea stoechiometric necesară 3) Cantitatea de hexametilendiamină rezultată dintr-o tonă de adiponitril.

3. Se hidrogenează continuu pe strat fix de catalizator de cupru și cobalt, adiponitril. Știind că se lucrează la 135°C și 650 at, în raport de masă adiponitril : $NH_3=1:4$ și în raport molar adiponitril : hidrogen$=1:40$, se cere: 1) Raportul molar al componentelor care intră în reactorul de hidrogenare. 2) Volumele de H_2 și NH_3 necesare pentru hidrogenarea unei tone de adiponitril, măsurate în condițiile de temperatură și presiune la care are loc hidrogenarea. 3) Masa de adiponitril necesară pentru fabricarea unei tone de hexametilendiamină, cu un randament de 95%.

4. La hidrogenarea monoxidului de carbon cu hidrogen, la 315°C și 16 at, în prezența unui catalizator de fier, rezultă cu un randament de 80% benzină (amestec de alcani) cu cifra octanică 80. Se cere: 1) Să se scrie reacția generală de preparare a alcanilor pe această cale. 2) Să se stabilească raportul molar al amestecului gazos CO : H_2 introdus în sinteză, știind că se utilizează un exces de 50% hidrogen față de cantitatea stoechiometric necesară (masa moleculară medie a amestecului de hidrocarburi este 114). 3) Volumul metanului (c.n.) rezultat ca produs secundar/m^3 gaze introduse în reactor, la o conversie utilă de 5% a CO în acesta.

5. La hidrogenarea monoxidului de carbon în vederea fabricării benzinei cu cifră octanică scăzută (amestec de alcani), la 200°C, în prezența cobaltului drept catalizator, 10% din

Scanned with OKEN Scanner

monoxidul de carbon trece în metan. Se cere: 1) Să se calculeze masa benzinei fabricate/m^3 (c.n.) amestec de CO și H_2 aflați în raport stoechiometric pentru fabricarea fracției cu masa moleculară medie de 100, știind că 25% din CO trece în alcani inferiori volatili. 2) Volumul (c.n.) de CH_4 rezultat împreună cu o tonă benzină. 3) Masa hidrocarburilor volatile (în afară de CH_4)/m^3 (c.n.) amestec de CO și H_2 introdus în reactor.

6. Se supun hidrogenării într-o instalație discontinuă 3 kmoli laurat de butil/șarjă, în prezența unui catalizator de cromit de cupru și nichel, la 250°C și 300 at, utilizînd un exces de 20% H_2 față de cantitatea stoechiometric necesară. La destinderea și răcirea masei de reacție se degajă 16,8 m^3 (c.n) gaze. Admițînd o conversie totală a esterului, se cere: 1) Să se scrie reacția secundară care are loc. 2) Randamentul de formare a alcoolului lauric. 3) Compoziția procentuală de masă a amestecului organic lichid rezultat după destinderea masei de reacție.

7. La hidrogenarea acizilor grași la alcooli, la 330°C și 300 at și în prezența cromitului de cupru drept catalizator, pentru amorsarea reacției se adaugă 0,5% alcooli grași. Se cere: 1) Să se scrie reacțiile chimice care au loc, justificînd rolul alcoolului. 2) Știind că amestecul de acizi supus reducerii conține a echivalenți-gram acid/kg să se calculeze volumul (c.n.) stoechiometric necesar de hidrogen/tona de amestec de acizi supusă hidrogenării.

8. Un amestec de alcani și alchene se supune reacției de hidrogenare în fază de vapori la 180°C și presiune normală, în prezența unui catalizator pe bază de platină și paladiu. Știind că 1 g amestec poate adiționa $160a$ g Br_2 se cere: 1) Să se calculeze volumul (c.n.) de hidrogen stoechiometric necesar pentru hidrogenarea unei tone de amestec. 2) Cu cîte procente va crește masa amestecului prin hidrogenare?

9. Se hidrogenează 390 kg benzen/oră, la 200°C și 100 at, în prezența nichelului drept catalizator. Se cere: 1) Conversia benzenului, dacă există un conținut de 3% benzen în amestecul lichid rezultat în urma procesului. 2) Consumul de benzen/tona de amestec astfel fabricat.

10. La hidrogenarea naftalinei rezultă un amestec care conține: 5% naftalină, 80% tetralină și 15% decalină. Se cere: 1) Conversia naftalinei. 2) Randamentul de fabricare al tetralinei. 3) Randamentul de fabricare al decalinei.

11. Se supune hidrogenării, la 200°C și 15 at, o cantitate de 500 kg ulei vegetal/șarjă. Știind că 1 g ulei poate adiționa a g de brom se cere: 1) Masa amestecului după hidrogenare, știind că aceasta are loc cu $\eta=98\%$. 2) Care va fi valoarea lui a dacă se adiționează brom la 1 g trioleat de glicerină.

12. Se supun hidrogenării catalitice 257,4 kg benzen/șarjă ($\rho_{C_6H_6}=0{,}88$ kg/l), într-o autoclavă cu un coeficient de umplere de 0,25. Știind că se utilizează un exces de 50% H_2, care se introduce în zece porțiuni egale, se cere: 1) Volumul (c.n.) de hidrogen necesar. 2) Care va fi presiunea indicată de manometru, anterior încălzirii autoclavei, la $t=20°$ (înainte de începerea reacției, cînd în vas a fost introdusă prima porție de hidrogen)? 3) Masa ciclohexanului fabricat, dacă $\eta=100\%$.

13. Se obține o grăsime vegetală solidă prin hidrogenarea uleiului de floarea soarelui. Știind că în acest compus glicerina este esterificată în proporție de 35% cu acid oleic, 60% cu acid linolic și 5% cu acid stearic, se cere: 1) Ce cantitate de iod se poate adiționa la 1 g ulei? 2) Volumul (c.n.) stoechiometric necesar de H_2/tona de ulei hidrogenat.

14. La reducerea nitrobenzenului cu H_2, la 200°C, utilizînd un catalizator de nichel-vanadiu depus pe oxid de aluminiu, rezultă anilină cu un conținut de 3% ciclohexilamină. Se cere: 1) Să se scrie reacțiile chimice. 2) Randamentul de fabricare al anilinei. 3) Consumul de nitrobenzen/tonă de anilină pură.

15. Se supun reducerii cu H_2 246 kg nitrobenzen/șarjă, în prezența unui catalizator de bismut, la 230°C, cînd are loc conversia totală a nitrobenzenului, rezultînd un amestec care

Scanned with OKEN Scanner

conține: 92% azobenzen, 5% anilină, 3% hidrazobenzen. Se cere: 1) Raportul molar al produșilor de reacție. 2) Masa azobenzenului fabricat/șarjă.

16. Într-o instalație discontinuă de fabricare a anilinei prin reducerea nitrobenzenului cu fier, în prezența clorurii feroase drept catalizator, se prelucrează 492 kg nitrobenzen/șarjă. Știind că pentru 1 kmol de nitrobenzen se utilizează 14 kg soluție HCl 33%, pentru decaparea fierului și generarea în sistem a electrolitului, se cere: 1) Consumul de soluție HCl 33%/șarjă. 2) Cantitatea de fontă (95% Fe) necesară/șarjă, dacă se lucrează cu de 8 ori mai multă decît cantitatea stoechiometric necesară. 3) Masa anilinei obținută/șarjă, dacă η_{global} = =95%. 4) Considerînd conversia nitrobenzenului la anilină de 100% și neglijînd pierderile de anilină prin solubilizare în apă, să se stabilească masa „apelor de anilină" rezultate admițînd că acestea conțin 1,5% anilină dizolvată. 5) Cîtă soluție NaOH 40% este necesară pentru neutralizarea masei de reacție/șarjă?

17. Se fabrică 715 kg 1-naftilaminǎ/șarjă, prin procedeul discontinuu (fig. 4.7).

Se cere: 1) Consumul de 1-nitronaftalină/șarjă, dacă η=90%. 2) Cantitatea necesară de toluen/șarjă, știind că 450 kg toluen se folosesc pentru antrenarea apei și că extractele reunite, conțin 20% 1-naftilamină. 3) Masa soluției 40% NaOH necesară pentru neutralizarea șlamului (nămolul de oxizi de fer), dacă pentru decapare s-au folosit 60 kg HCl 35%.

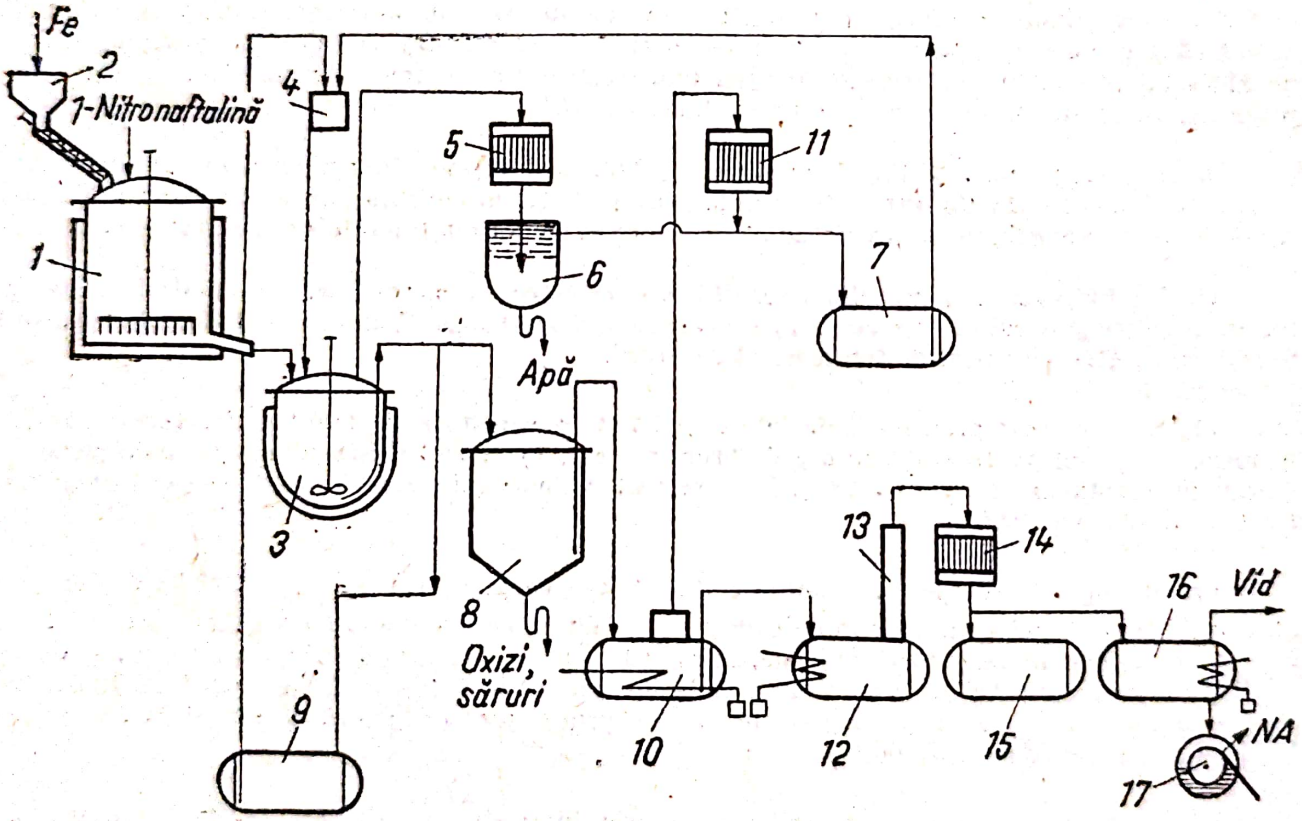


Fig. 4.7. Instalație de fabricare discontinuă a 1-naftilaminei prin reducerea 1-nitronaftalinei cu fer în soluție apoasă de electrolit:

1 — vas de reducere; *2* — buncăr cu șnec; *3* — extractor; *4* — vas de măsură pentru toluen; *5, 11, 14* — condensatoare; *6* — separator; *7* — rezervor pentru toluen; *8* — decantor; *9* — rezervor pentru extrase diluate; *10, 12* — blazuri de distilare; *13* — burlan; *15* — rezervor pentru toluen; *16* — rezervor pentru 1-naftilaminǎ brută; *17* — solzificator.

18. Se supun reducerii cu disulfură de sodiu, într-o instalație discontinuă, 720,833 kg 1-nitronaftalină cu o puritate de 96% (fig. 4.8).

Se cere: 1) Să se scrie reacția chimică de reducere. 2) Știind că se utilizează un exces de 50% disulfură, ca soluție 25% Na_2S_2, să se calculeze necesarul acesteia/șarjă. 3) Ce can-

Scanned with OKEN Scanner

tități de sulfură 66% Na_2S și sulf 98% S sînt necesare pentru prepararea disulfurii de sodiu în reactorul 2. 4) Compoziția procentuală a fazei anorganice din decantorul 7, neglijînd solubilitatea 1-naftilaminei și a celorlalte impurități și considerînd conversia totală a 1-nitronaftalinei în 1-naftilamină. 5) Randamentul global de fabricare, dacă după izolare și purificare se obțin 457,6 kg 1-naftilamină (pură).

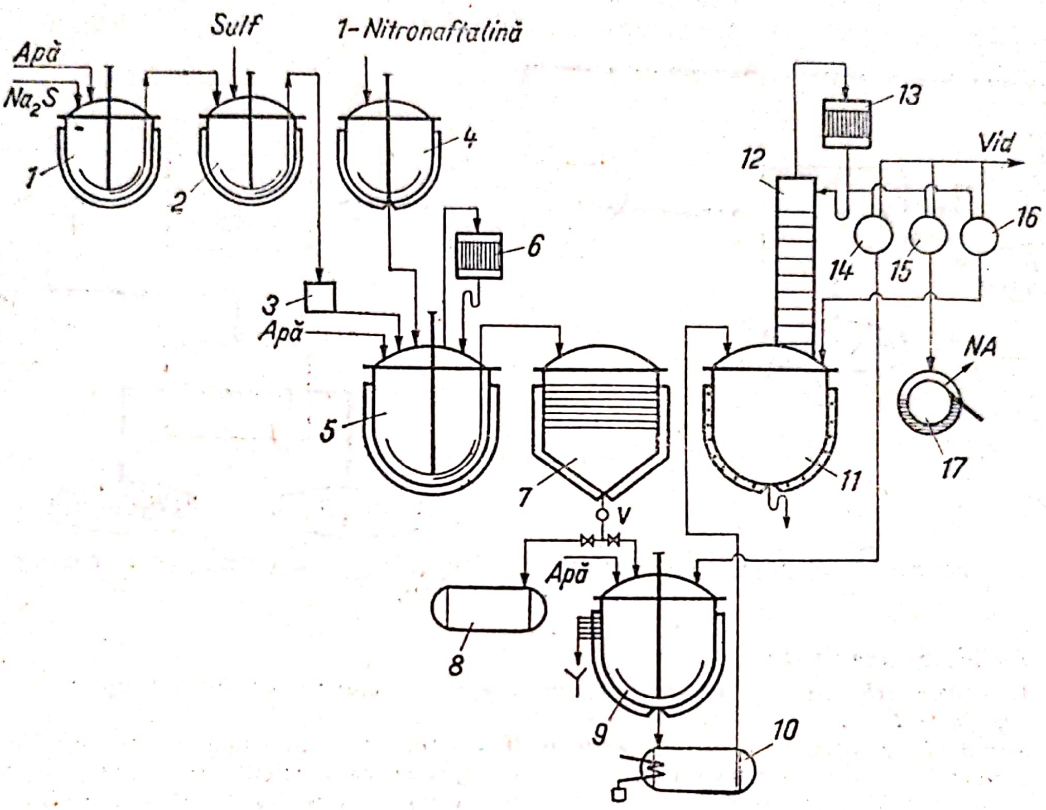


Fig. 4.8. Instalație de fabricare discontinuă a 1-naftilaminei prin reducerea 1-nitronaftalinei cu soluție apoasă de disulfură de sodiu:

1 — vas pentru prepararea soluției de Na_2S; *2* — vas pentru prepararea soluției de Na_2S_2; *3* — vas de măsură soluții Na_2S_2; *4* — vas pentru topirea 1-nitronaftalinei; *5* — vas reducere; *6* — condensator; *7* — decantor; *8* — rezervor; *9* — vas spălător; *10* — rezervor pentru 1-naftilamină brută; *11* — blaz de distilare; *12* — coloană; *13* — condensator; *14—16* — vase de recepție; *17* — solzificator.

19. Se hidrogenează catalitic fenol, utilizînd reactanții în raportul molar $C_6H_5OH : H_2 = 6 : 17$. Din reacție rezultă ciclohexanol și ciclohexanonă. Știind că procesul are loc cu conversia totală a reactanților, se cere: 1) Concentrația procentuală de masă a amestecului de produse rezultate. 2) Consumurile de reactanți/tona de ciclohexanol format.

4.6. OXIDAREA

În mod curent oxidarea este definită ca fiind procesul unitar care cuprinde toate reacțiile în cursul cărora se introduce oxigen în moleculele substanțelor organice, sau se îndepărtează unul sau mai mulți atomi de hidrogen. Agenții de oxidare utilizați curent sînt: oxigenul molecular, (ca atare sau aerul),

oxizii de azot, acidul azotic, permanganații alcalini sau alcalinopământoși, cloraţii alcalini, anhidrida cromică, bicromaţii, peroxizii etc.

Industrial, procesele de oxidare se pot realiza în fază gazoasă sau de vapori (în instalaţii cu funcţionare continuă) şi în fază lichidă omogenă sau eterogenă (mai ales procese discontinue). Catalizatorii frecvent utilizaţi sînt: V_2O_5, Ag_2O, naftenaţii de cobalt şi fer, cromul, nichelul, cuprul, clorul, oxizii de azot etc.

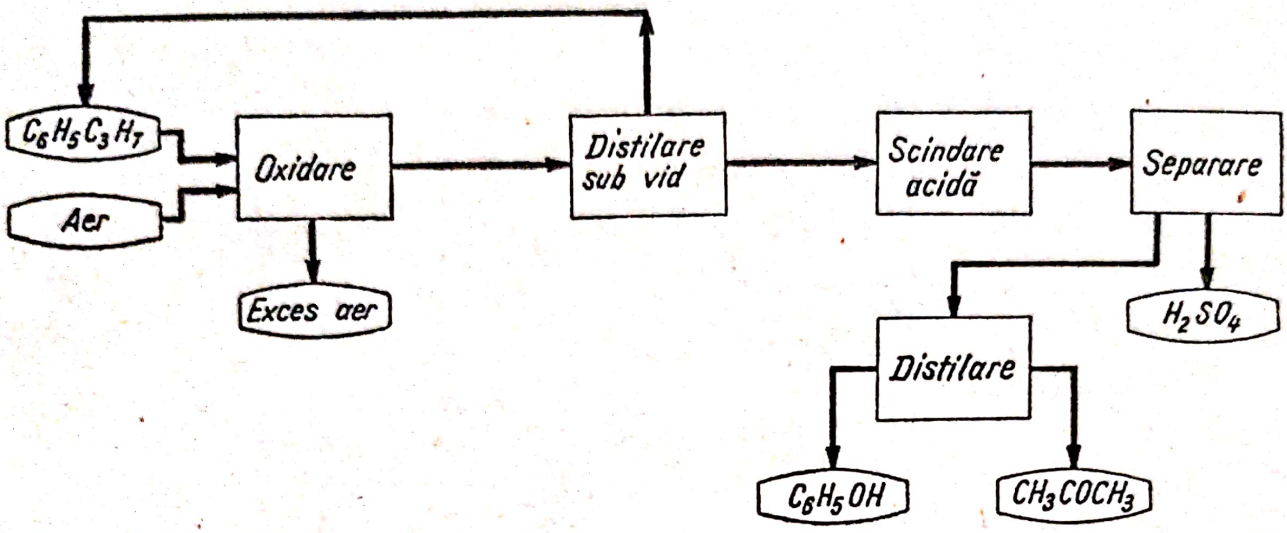


Fig. 4.9. Fluxul tehnologic de fabricare a fenolului şi acetonei prin oxidarea izopropilbenzenului.

Probleme rezolvate

1. Se prepară fenol şi acetonă pornindu-se de la cumen, conform fluxului tehnologic prezentat în fig. 4.9.

Ştiind că se lucrează cu o conversie utilă a cumenului de 25%, se cere: 1) Să se justifice conversia scăzută a cumenului. 2) Să se exprime compoziţia procentuală de masă a amestecului organic care părăseşte reactorul de oxidare, admiţînd că excesul de aer a fost eliminat total din produşii de reacţie. 3) Compoziţia în procente volumetrice a amestecului de gaze care părăseşte reactorul de oxidare, la utilizarea unui raport molar izopropilbenzen : oxigen $=1:n$. 4) Compoziţia procentuală de masă a amestecului de fenol şi acetonă supus distilării, neglijînd solubilitatea celor doi compuşi în acidul sulfuric diluat.

Rezolvare

1) Pentru evitarea reacţiilor secundare de oxidare distructivă a cumenului.

2) Fie $n_{C_6H_5C_3H_7\ iniţiali}=a$. Final: $n_{C_6H_5C_3H_7O_2}=0{,}25a$ kmoli şi $n_{C_6H_5C_3H_7}=0{,}75a$ kmoli;

$M_{C_6H_5C_3H_7}=120$; $M_{C_6H_5C_3H_7O_2}=152$; deci: $m_{C_6H_5C_3H_7}=90a$ kg şi $m_{C_6H_5C_3H_7O_2}=38a$ kg;

$$\% C_6H_5C_3H_7=\frac{90a}{(90+38)a}\cdot 100=70{,}3125;\quad \% C_6H_5C_3H_7O_2=29{,}6875$$

3) $n_{O_2\ iniţiali}=na$ kmoli; $n_{O_2\ nereacţionaţi}=(n-0{,}25)a$

$$n_{N_2}=4na \text{ kmoli};\quad n_{gaze}=n_{O_2\ nereacţionaţi}+n_{N_2}=(5n-0{,}25)a$$

$$\% \text{ moli}=\% \text{ vol};\quad \% O_2=\frac{100n-25}{5n-0{,}25};\quad \% N_2=\frac{400n}{5n-0{,}25}$$

4) $M_{C_6H_5OH}=94$; $M_{C_3H_6O}=58$; $n_{C_6H_5OH}=n_{C_3H_6O}$

$$\% C_6H_5OH=\frac{94\cdot 100}{94+58}=61{,}84;\quad \% C_3H_6O=\frac{58\cdot 100}{94+58}=38{,}16.$$

Scanned with OKEN Scanner

2. La fabricarea etilenoxidului din etenă se trece peste un catalizator de argint depus pe oxid de aluminiu un amestec de gaze, cu următoarea compoziție în procente volumetrice: 4% etenă, 6% oxigen și 90% gaz inert (N_2+CO_2). Se cere: 1) Să se scrie reacția secundară care are loc. 2) Știind că amestecul de gaze introdus în reactorul de sinteză se prepară din aer, etenă și CO_2, să se calculeze consumul de CO_2/m^3 gaz introdus în reactorul de sinteză. 3) Să se calculeze densitatea, $\rho°$, a amestecului gazos inițial. 4) Dacă randamentul reacției de fabricare a etilenoxidului este de 65%, iar conversia etenei totală, să se determine compoziția, în procente volumetrice, a amestecului gazos de reacție care părăsește reactorul de sinteză. 5) Poate fi densitatea amestecului gazos rezultat după condensarea apei o măsură a conversiei utile a etenei?

Rezolvare

1) Reacția utilă: $CH_2=CH_2+1/2O_2 \longrightarrow CH_2-CH_2$ (cu O)

Reacția secundară: $CH_2=CH_2+3O_2 \longrightarrow 2CO_2+2H_2O$

2) $V_{CH_2=CH_2/m^3}=40$ l; $V_{O_2/m^3}=60$ l; $V_{N_2+CO_2/m^3}=900$ l; $V_{N_2}=4\,V_{O_2}$; $V_{N_2/m^3}=4\cdot 60=240$ l; $V_{CO_2/m^3}=V_{N_2+CO_2}-V_{N_2}$; $V_{CO_2/m^3}=900-240=660$ l

3) $M_{C_2H_4}=28$; $M_{O_2}=32$; $M_{N_2}=28$; $M_{CO_2}=44$

$\%CH_2=CH_2=4$; $\%O_2=6$; $\%N_2=24$; $\%CO_2=66$

$$\rho°=\frac{4\cdot 28+6\cdot 32+24\cdot 28+66\cdot 44}{100\cdot 22,4}=1,732 \text{ g/l}$$

4) Fie $n_{CH_2=CH_2 \text{ inițiali}}=a$ kmoli, atunci:

$n_{CH_2=CH_2 \text{ reacționat}}=0,65a$ kmoli; $n_{O_2 \text{ reacționat}}=0,325a$ kmoli

$n_{C_2H_4O}=0,65a$ kmoli; $n_{CH_2=CH_2 \text{ arși}}=0,35a$ kmoli; $n_{O_2 \text{ ardere}}=1,05a$ kmoli

$n_{CO_2}=0,70a$ kmoli; $n_{H_2O}=0,70a$ kmoli. Amestecul final va conține:

$$n_{C_2H_4O}=0,65a \text{ kmoli}; \quad n_{CO_2}=0,70a+\frac{66a}{4}=17,2a \text{ kmoli};$$

$$n_{N_2}=\frac{a\cdot 24}{4}=6a \text{ kmoli } N_2 \text{ și } n_{H_2O}=0,70a \text{ kmoli};$$

$$n_{totali}=24,55a; \quad \%\text{ moli}=\%\text{vol}; \quad \%_{CO_2}=\frac{17,2a\cdot 100}{24,55a}=70,06;$$

$$\%N_2=\frac{6a\cdot 100}{24,55a}=24,44; \quad \%H_2O=\frac{0,7a\cdot 100}{24,55a}=2,85.$$

5) Nu, deoarece $M_{CO_2}=M_{C_2H_4O}=44$. Deci indiferent de raportul molar $CO_2 : C_2H_4O$, masa moleculară medie a amestecului, deci densitatea sa, va fi aceeași.

Probleme propuse

1. Se oxidează ciclohexan cu acid azotic concentrat, la 80°C, în scopul obținerii acidului adipic. După separarea fazei anorganice, amestecul rezultat mai conține 42% ciclohexan. Se cere: 1) Randamentul reacției de oxidare. 2) Să se indice o altă metodă de fabricare a acidului adipic, cu randament mai ridicat. 3) Consumul de ciclohexan/tona de acid adipic.

Scanned with OKEN Scanner

2. Pentru oxidarea naftalinei la anhidridă ftalică, în fază de vapori la 420°C, utilizînd drept catalizator V_2O_5, se introduce în soba de sinteză un amestec gazos cu compoziția volumetrică de 4,255% naftalină, iar restul aer. Se cere: 1) Volumul (c.n.) de aer necesar/tona de naftalină introdusă în reacție. 2) Consumul de naftalină/tona de anhidridă ftalică fabricată, dacă randamentul este de 90%. 3) Ce compus organic mai rezultă din reacție și în ce cantitate/tona de naftalină, la o conversie totală a acesteia, admițînd că 1,5% din naftalină arde.

3. Se fabrică acroleină prin oxidarea propenei cu aer, la 380°C și 1 at, pe un catalizator de oxid de cupru. Se cere: 1) Să se calculeze masa acroleinei fabricate dintr-o tonă de propenă, dacă $\eta=65\%$. 2) Considerînd că restul de 35% din tona de propenă se transformă prin oxidare în acid acetic, bioxid de carbon și apă, să se determine volumul (c.n.) de aer consumat/tona de propenă oxidată și masa acidului acetic format.

4. Într-un reactor prevăzut cu agitator și manta de încălzire, se introduc 490 kg acid sulfuric 96% H_2SO_4 și 400 kg apă. Se încălzește masa de reacție la 70°C, se adaugă o soluție de 320 kg 4-nitrotoluen în 600 kg acid sulfuric 96% H_2SO_4, apoi în porțiuni, timp de șapte ore, 660 kg $Na_2Cr_2O_7$, ca soluție 40%. Se toarnă apoi masa de reacție peste apă, cînd precipită la rece acidul 4-nitrobenzoic brut. Se cere: 1) Concentrația acidului sulfuric înainte de adăugarea 4-nitrotoluenului. 2) În cîtă apă trebuie dizolvat dicromatul de sodiu? 3) Cît acid 4-nitrobenzoic rezultă/șarjă, dacă $\eta=95\%$? 4) Consumul de acid sulfuric 96% H_2SO_4/ kmol de 4-nitrotoluen.

5. Se oxidează metan cu aer, la 600°C, în prezența NO_2, în scopul obținerii formaldehidei. Amestecul gazos care intră în reactorul de oxidare conține reactanții $CH_4 : O_2=1:1$ (molar), iar NO_2 reprezintă 1,61% din masa acestora. Se cere: 1) Compoziția procentuală volumetrică a amestecului gazos care intră în reactorul de oxidare. 2) Să se arate efectul catalitic al NO_2. 3) Considerînd că 90% din oxigen servește la obținerea formaldehidei, iar restul este consumat prin ardere completă de cantitatea corespunzătoare de metan, să se determine conversia totală a metanului în condițiile date și densitatea, $\rho°$, a gazelor care părăsesc reactorul.

6. Se supune oxidării discontinue cu aer, cantitatea de 840 kg ciclohexan, la 150°C și 6 at, în prezența acetatului de cupru catalizator. Știind că la o conversie de 15% a ciclohexanului 87,4% din acesta se transformă în ciclohexanol și restul în ciclohexanonă, se cere: 1) Compoziția procentuală de masă a amestecului organic rezultat. 2) Volumul (c.n.) de aer consumat. 3) Masa vaporilor de apă care distilă din autoclav, în urma procesului de oxidare efectuat.

7. La fabricarea anhidridei maleice, din benzen prin oxidare în fază de vapori cu aer, se utilizează un exces de oxigen de 50%.

Se cere: 1) Să se precizeze parametrii de desfășurare ai procesului. 2) Să se calculeze compoziția în procente volumetrice a amestecului gazos (benzen, oxigen, azot) introdus în soba de sinteză. 3) Știind că randamentul este de 50% să se calculeze consumul de benzen/tona de anhidridă maleică fabricată.

8. Se supun oxidării cu aer în fază de vapori, 320,4 kg antracen/h. Știind că antracenul conține 2% fenantren, se cere: 1) Admițînd o conversie totală a amestecului, să se stabilească puritatea antrachinonei fabricate. 2) Volumul (c.n.) necesar de aer/h, știind că se utilizează un exces de 100%. 3) Ce cantitate de dicromat de potasiu ar fi necesară, considerînd un consum stoechiometric, pentru oxidarea antracenului dat în mediu de acid sulfuric?

9. La oxidarea cu aer a *o*-xilenului, la 450—600°C, în fază gazoasă, în prezența V_2O_5 drept catalizator, rezultă un amestec solid care conține 95% anhidridă ftalică, iar restul anhidridă maleică.

Se cere: 1) Considerînd că 35% din *o*-xilen se oxidează la CO_2 și H_2O, să se calculeze randamentul de fabricare al anhidridei ftalice, la o conversie totală a *o*-xilenului. 2) Consumul de *o*-xilen/tona de anhidridă ftalică. 3) Volumul (c.n.) bioxidului de carbon degajat la oxidarea unei tone de *o*-xilen.

Scanned with OKEN Scanner

10. La oxidarea *p*-xilenului cu aer, la 125°C, în prezența naftenatului de cobalt drept catalizator, are loc o conversie de 40% a *p*-xilenului. Din reacție rezultă acid toluic, cu un randament de 36% față de *p*-xilenul introdus în fabricație. Știind că odată cu obținerea acidului toluic rezultă și acid benzoic, se cere: 1) Să se stabilească puritatea acidului toluic preparat, impurificat cu acidul benzoic, format. 2) Să se indice succesiunea de reacții prin care are loc obținerea acidului tereftalic din acid toluic. 3) Cît acid tereftalic se poate fabrica din o tonă acid toluic, dacă η=94%? 4) Să se indice o modalitate de oxidare directă a *p*-xilenului la acid tereftalic.

11. O modalitate de fabricare a glicerinei constă în oxidarea propenei cu aer (la 340°C și 2 at, în prezența cuprului catalizator) la acroleină, urmată de hidrogenarea acesteia la alcool alilic, în prezența MgO și ZnO (catalizatori). Prin oxidarea alcoolului alilic cu apă oxigenată, în prezența W_2O_5 catalizator, rezultă glicerină. Știind că se prelucrează 420 kg propenă/șarjă și considerînd η=100%, se cere: 1) Volumul de aer necesar/șarjă, măsurat în condițiile de efectuare a procesului. 2) Volumul de hidrogen necesar/șarjă, măsurat la 1 at și 400°C, temperatură la care are loc procesul. 3) Masa soluției de H_2O_2 40% consumată/șarjă. 4) Concentrația soluției apoase de glicerină rezultată din sinteză.

12. La oxidarea cu permanganat de potasiu a *n*-butilbenzenului rezultă un amestec de doi acizi carboxilici. Știind că se supun oxidării 300 kg *n*-butilbenzen/șarjă, să se determine: 1) Cantitățile de acizi fabricate/șarjă, dacă conversia *n*-butilbenzenului este de 93%. 2) Cît $KMnO_4$ se consumă/șarjă, lucrînd cu un exces de 30%, oxidarea avînd loc în mediu apos?

4.7. AMINAREA

Aminarea cuprinde trei categorii de procese unitare: amonoliză, arilaminarea (aminoliza) și alchilaminarea.

Amonoliza este procesul de înlocuire a unor grupe funcționale (halogen, hidroxi, sulfonică etc.) cu gruparea amino (NH_2) prin tratarea materiilor prime corespunzătoare cu amoniac, sub formă de soluție apoasă sau în prezența unui solvent organic.

Arilaminarea este procesul de înlocuire al unor grupe funcționale (halogen, hidroxi, sulfonică, amino etc.) cu gruparea arilamino (NHAr), în prezența aminelor aromatice.

Alchilaminarea are loc analog arilaminării, prin înlocuirea unor grupări funcționale cu gruparea alchilamino. Prin alchilaminare se pot prepara atît amine secundare și terțiare, cît și săruri cuaternare de amoniu.

Condițiile de desfășurare ale procesului diferă mult de la caz la caz, depinzînd direct de natura (reactivitatea) componenților. În cazul aminării derivaților halogenați se menționează efectul catalitic al cuprului (ca atare, sau sub formă de Cu^+ sau Cu^{2+}).

Probleme rezolvate

1. Într-o instalație continuă de amonoliză (fig.4-10) se supun aminării 33,15 kg/h 4-nitroclorbenzen: cu o puritate de 95%. Știind că se lucrează în raport molar 4-nitroclorbenzen: NH_3=1:5 și că amoniacul se introduce în reactor ca soluție apoasă NH_3 40%, se cere: 1) Masa soluției de NH_3 40% necesară/h. 2) Masa de amoniac lichid și masa soluției NH_3 26% consumată pentru obținerea soluției NH_3 40% introdusă pe oră în reactorul 7.

Scanned with OKEN Scanner

3) Considerînd conversia utilă a 4-nitroclorbenzenului de 100%, să se calculeze volumul amoniacului desorbit/h în vasul *10*, admiţînd că aceasta are loc cu un randament de 80%. 4) Masa clorurii de amoniu rezultată ca produs secundar/h.

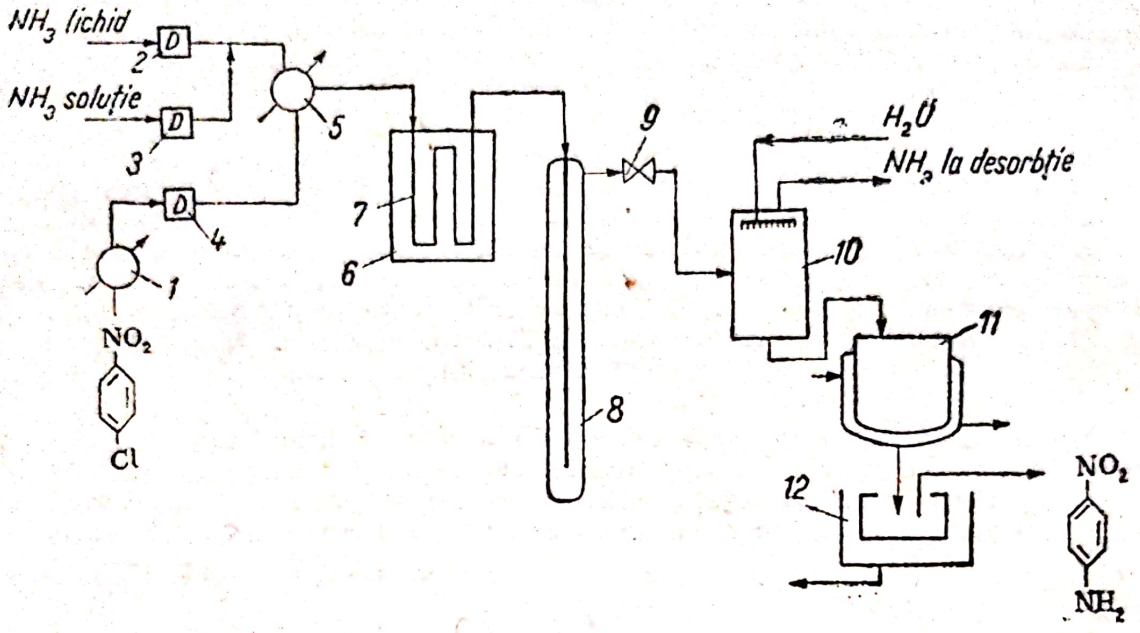


Fig. 4.10. Schema instalaţiei continue de aminoliză a 4-nitroclorbenzenului:

1 — preîncălzitor; *2* — dozator de amoniac lichid; *3* — dozator de soluţie de amoniac; *4* — dozator pentru 4-nitroclorbenzen; *5* — schimbător de căldură; *6* — baie de ulei; *7* — serpentină de încălzire; *8* — turn de reacţie; *9* — ventil de expandare; *10* — vas de desorbţie a amoniacului; *11* — cristalizator; *12* — centrifugă.

Rezolvare

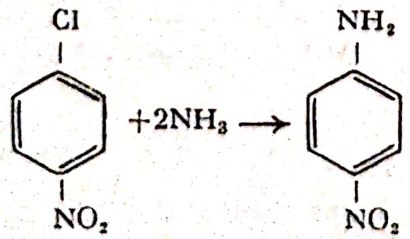
1) $M_{ClC_6H_4NO_2}=157,5$; $m_{ClC_6H_4NO_2/h}=33,15\cdot0,95=31,4925$ kg

$$n_{ClC_6H_4NO_2/h}=\frac{31,4925}{157,5}\approx0,2 \text{ kmoli}$$

$$m_{NH_3\ 40\%/h}=0,2\cdot5\cdot17\cdot\frac{100}{40}=42,5 \text{ kg.}$$

2) m_{H_2O} din sol. NH_3 40% $=\frac{42,5\cdot60}{100}=25,5$ kg; $m_{NH_3\ 26\%}\ \frac{25,5\cdot100}{100-26}=34,459$ kg

$m_{NH_3\ 100\%}=42,5-34,459=8,041$ kg.

3)  $+2NH_3 \longrightarrow$ $+NH_4Cl$; $n_{NH_3\ exces}=0,2\cdot5-0,2\cdot2=0,6$ kmoli

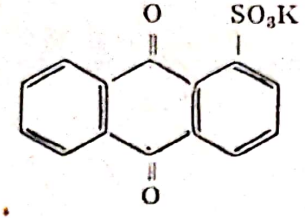
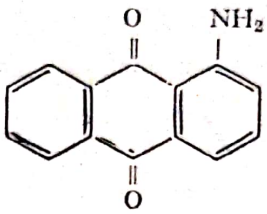
$V_{NH_3\ exces/h}=0,6\cdot0,8\cdot22,4=10,752$ m³.

4) $M_{NH_4Cl}=53,5$; $m_{NH_4Cl/h}=53,5\cdot0,2=10,7$ kg.

Scanned with OKEN Scanner

2. Într-un autoclav de oțel, prevăzut cu agitator ancoră și manta de încălzire, se introduc la o șarjă 600 kg pastă apoasă de 1-antrachinonsulfonat de potasiu cu o concentrație de 35%, soluție NH_3 30% (astfel ca în final să rezulte o soluție NH_3 18%) și 3-nitrobenzensulfonat de sodiu. Știind că raportul molar derivat sulfonat : agent oxidant este de 1 : 0,4 se cere: 1) Necesarul de soluție NH_3 30% și de 3-nitrobenzensulfonat de sodiu/șarjă. 2) Raportul molar derivat sulfonat : NH_3. 3) Masa de 1-aminoantrachinonă fabricată/șarjă, dacă $\eta = 82\%$.

Rezolvare

1)  $+2NH_3 \longrightarrow$  $+KNH_4SO_3$

$$3KNH_4SO_3 + m\text{-}O_2NC_6H_4SO_3Na + H_2O \rightarrow 3KNH_4SO_4 + m\text{-}H_2NC_6H_4SO_3Na$$

$M_{C_{14}H_7O_5SK} = 326$; $M_{C_{14}H_9O_2N} = 223$; $M_{O_2NC_6H_4SO_3Na} = 225$

$m_{C_{14}H_7O_5SK/\text{șarjă}} = 600 \cdot 0{,}35 = 210$ kg; $m_{H_2O} = 600 - 210 = 390$ kg

Fie x = kg soluție NH_3 30% necesară. Atunci: $0{,}18 = \dfrac{0{,}3\,x}{390 + x}$

Rezultă $x = 585$ kg sol. NH_3 30%/șarjă; $n_{C_{14}H_7O_5N/\text{șarjă}} = \dfrac{210}{326} = 0{,}644$ kmoli

$m\text{-}O_2NC_6H_4SO_3Na/\text{șarjă} = 0{,}644 \cdot 0{,}4 \cdot 225 = 57{,}96$ kg.

2) $n_{NH_4/\text{șarjă}} \dfrac{585 \cdot 0{,}3}{17} = 10{,}3235$; $n_{NH_3} : n_{C_{14}H_7O_5SK} = 16 : 1$

3) $m_{C_{14}H_9O_2N/\text{șarjă}} = 0{,}644 \cdot 0{,}82 \cdot 223 = 117{,}761$ kg.

Probleme propuse

1. Se supun alchilaminării 652 kg 1-antrachinonsulfonat de potasiu, prin tratare cu o soluție 25% CH_3NH_2 la 200°C și 40 at, în prezența sulfatului de cupru drept catalizator. Se cere: 1) Admițînd o conversie utilă de 70% a 1-antrachinonsulfonatului de potasiu, să se afle masa metilaminoantrachinonei (pure) fabricată/șarjă. 2) Masa soluției de metilamină necesară, dacă raportul molar sare de potasiu : amină este de 1 : 20. 3) Considerînd că 2% din sarea de potasiu a acidului 1-antrachinonsulfonic (nereacționată) precipită împreună cu 1-metilaminoantrachinona formată, să se exprime puritatea acesteia.

2. La fabricarea 1,5-diaminoantrachinonei se utilizează drept materie primă sarea disodică a acidului antrachinon-1,5-disulfonic și amoniac, în prezența 3-nitrobenzensulfonatului de sodiu. Se cere: 1) Să se scrie reacția chimică, ținînd seama de faptul că în amestec rezultă sulfat de sodiu-amoniu. 2) Să se calculeze puritatea 1,5-diaminoantrachinonei preparate, știind că derivatul antrachinon-1,5-disulfonic conține 1% izomer 1,8 și că 0,5% din fiecare din derivații disulfonici suferă reacție de amonoliză la o singură grupă sulfonică (se consideră conversia totală a tuturor compușilor menționați și că 1,5-diaminoantrachinona este impurificată doar cu produșii secundari formați prin amonoliză, așa cum s-a arătat).

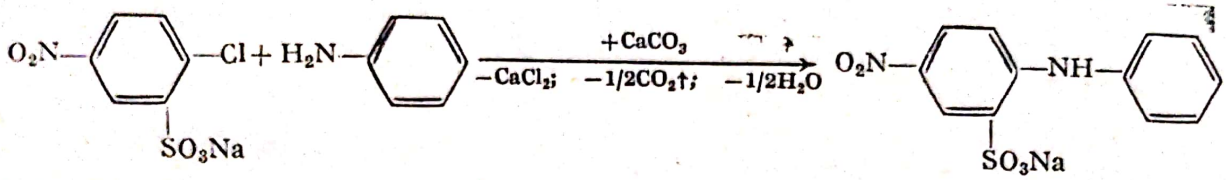
3. Știind că la amonoliza „sării argintii" (2-antrachinonsulfonat de sodiu) se introduc în proces: „sare argintie", amoniac, arseniat disodic, clorură de amoniu, în raportul molar 1 : 11 : 1,2 : 0,44 și că randamentul reacției este 90%, se cere: 1) Să se calculeze consumurile specifice/tona de 2-aminoantrachinonă formată. 2) Să se precizeze rolul NH_4Cl în masa de

Scanned with OKEN Scanner

reacție. 3) Știind că 2% din „sarea argintie" introdusă în sinteză trece în alizarină (1,2-dihidroxi-antrachinonă), să se calculeze cantitatea de soluție NaOH 10% necesară îndepărtării acesteia din produsul brut fabricat.

4. Se fabrică 669 kg 2-aminoantrachinonă brută/șarjă prin amonoliza 2-clorantrachinonei, la 215°C și 50 at, utilizînd soluție NH_3 26%, în prezența azotatului de cupru drept catalizator. Se cere: 1) Care va fi puritatea 2-aminoantrachinonei fabricate, la o conversie de 98% a 2-clorantrachinonei? 2) Masa de 2-clorantrachinonă necesară/șarjă. 3) Masa clorurii de amoniu rezultată ca produs secundar/șarjă.

5. 4-Nitrodifenilamino-2-sulfonatul de sodiu se fabrică conform următoarei reacții:



arilaminarea având loc la 105°C prin încălzirea amestecului de reactanți la reflux. Se cere: 1) Știind că se lucrează în raportul molar 2-clor-5-nitrobenzensulfonat de sodiu: anilină de 1 : 2, să se calculeze cantitatea de anilină existentă în masă la sfîrșitul reacției, la prepararea unei tone de 4-nitrodifenilamino-2-sulfonat de sodiu, dacă $\eta = 85\%$. 2) Masa $CaCO_3$ consumată și volumul (c.n.) de CO_2 degajat/tona de 4-nitrodifenilamino-2-sulfonat de sodiu fabricat.

6. Prin tratarea hidrochinonei cu anilină, în prezență de acid fosforic catalizator, rezultă N, N'-difenil-1,4-fenilendiamină. Se cere: 1) Știind că se prelucrează 544,6 kg amestec de reactanți, aflați în raportul molar hidrochinonă : anilină = 1 : 3, și că la sfîrșitul reacției masa conține *a* kg de hidrochinonă nereacționată, să se determine randamentul reacției și masa anilinei nereacționate. 2) Valoarea lui *a* în cazul în care $\eta = 92\%$.

7. Se supun arilaminării cu anilină cantitatea de 720 kg 2-naftol/șarjă, în vederea fabricării fenil-2-naftilaminei, antioxidant important. Se cere: 1) Masa de fenil-2-naftilamină fabricată/șarjă, dacă $\eta = 88\%$. 2) Masa apei rezultată/șarjă.

4.8. ALCHILAREA

Prin alchilare se înțelege operația de introducere a uneia sau mai multor grupe alchil în molecula unui compus organic, prin substituția unor atomi de hidrogen sau prin adiție.

După natura atomului de care se leagă grupa alchil, se disting: a) alchilări la carbon (reacții Friedel-Crafts), b) alchilări la azot (reacții de obținere a unor amine secundare, terțiare și săruri cuaternare de amoniu) și c) alchilări la oxigen (reacții de obținere a unor eteri).

Componentele în reacția de alchilare sînt pe de o parte *substanța care urmează să se alchileze* (hidrocarbură aromatică, amină, alcool, fenol etc.), iar pe de altă parte *agentul de alchilare* (alchene, halogenuri de alchil, sulfați de alchil, esteri alchilici ai unor acizi sulfonici aromatici, alcooli inferiori, eteri etc.).

Condițiile de reacție depind de natura partenerilor, a produsului finit care trebuie obținut, prezența catalizatorilor (H_2SO_4, H_3PO_4, $AlCl_3$, BF_3, P_2O_5/SiO_2 etc.).

Scanned with OKEN Scanner

Probleme rezolvate

1. Se fabrică cumen prin procedeul continuu în fază de vapori, cu catalizator (65% P_2O_5 și 25% SiO_2) în strat fix, la 250—260°C și 25—27 at, în instalația prezentată schematic în fig. 4.11.

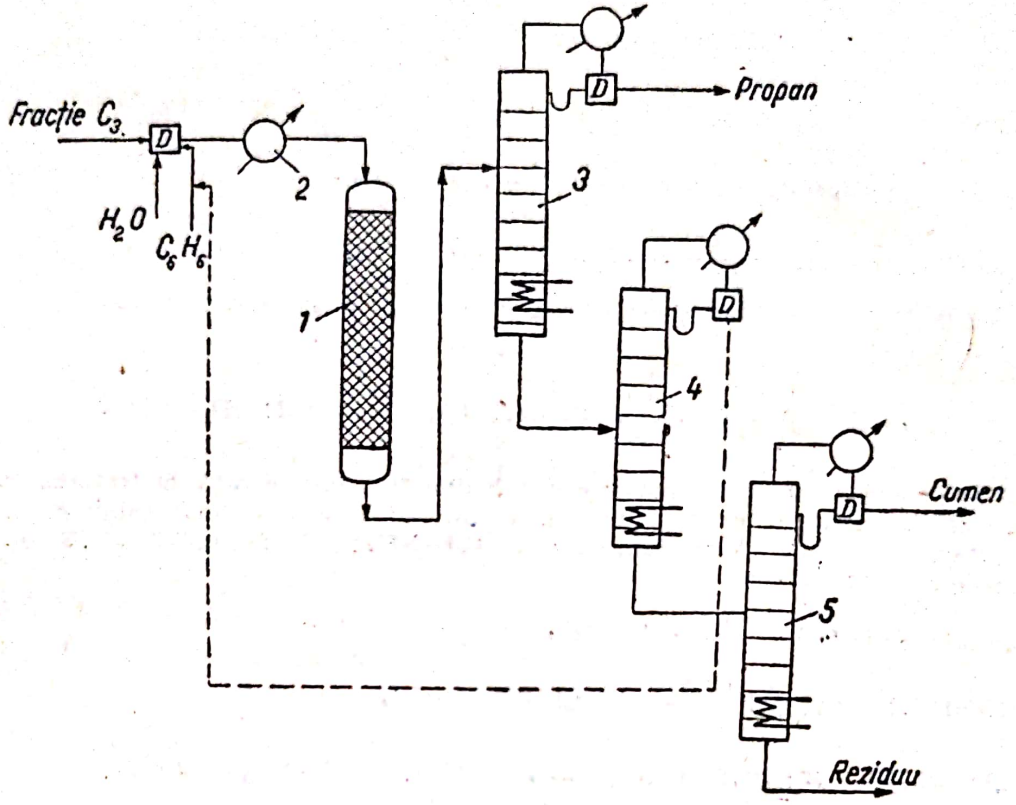


Fig. 4.11. Instalație de fabricare continuă a cumenului:
1 — reactor de sinteză; *2* — schimbător de căldură; *3* — coloană de fracționare; *4* — coloană de separare a benzenului; *5* — coloană de separare a cumenului.

În reactorul *1* se introduce un amestec de propenă-propan (cu un conținut volumetric de 40% propenă, provenit din gazele de cracare) și vapori de benzen, după ce în prealabil i s-a injectat 0,06% apă față de masa de reacție, pentru activarea catalizatorului ($P_2O_5+3H_2O\rightarrow 2H_3PO_4$) și s-a preîncălzit în schimbătorul *2*, cu căldura produselor de reacție. Se lucrează cu un raport molar al reactanților $C_6H_6 : C_3H_6=5:1$, în scopul evitării formării de compuși polialchilați. Amestecul de reacție se trece la fracționare în coloana *3*, în care se separă propanul, apoi în coloana *4*, unde se separă benzenul, care se recirculă și în sfîrșit în coloana *5*, din care se obține cumen pur și un reziduu. Se cere: 1) Conversia benzenului la o trecere a amestecului de reactanți peste catalizator, considerînd că se consumă toată propena și că din reacție rezultă numai cumen. 2) Consumurile specifice de reactanți/tona de cumen format, volumul (c.n.) amestecului de propenă-propan necesar, masa propanului recuperat și masa benzenului recirculat. 3) Să se precizeze principala utilizare a cumenului și reacțiile chimice care au loc.

Rezolvare

$$C_6H_6+CH_3{-}CH{=}CH_2 \longrightarrow C_6H_5CH(CH_3)_2$$

$M_{C_6H_6}=78$, $M_{C_6H_5(CH_3)_2}=120$, $M_{C_3H_6}=42$, $M_{C_3H_8}=44$.

Scanned with OKEN Scanner

1) 1 kmol de propenă consumă 1 kmol de benzen, deci pentru raportul molar dat, $C_6H_6 : C_3H_6 = 5 : 1$, conversia benzenului la o trecere a reactanților peste catalizator este $\frac{1}{5} \cdot 100 = 20\%$.

2) Consumurile specifice de reactanți/tona de cumen format:

$$\frac{1\,000}{120} \cdot 78 = 650 \text{ kg } C_6H_6 \quad \text{și} \quad \frac{1\,000}{120} \cdot 42 = 350 \text{ kg } C_3H_6$$

Volumul amestecului $C_3H_6 + C_3H_8$ necesar: $\frac{350}{42} \cdot 22{,}4 \cdot \frac{100}{40} = 466{,}666 \text{ m}^3$

Masa C_3H_8 recuperat: $466{,}666 \cdot \frac{60}{100} : \frac{1}{22{,}4} \cdot 44 = 550$ kg

Masa C_6H_6 recirculat: $\frac{1\,000}{120} \cdot 4 \cdot 78 = 2\,600$ kg.

3) La fabricarea fenolului și acetonei, prin următoarea succesiune de reacții:

$$C_6H_5CH(CH_3)_2 + O_2 \xrightarrow[4 \text{ at}]{110^\circ C} C_6H_5\overset{\overset{OOH}{|}}{C}(CH_3)_2 \xrightarrow{(H_2SO_4)} C_6H_5OH + (CH_3)_2CO$$

2. Un procedeu tehnic de fabricare a N,N-dimetilanilinei constă în tratarea anilinei cu alcool metilic în exces, în prezența unor mici cantități de acid sulfuric catalizator, la 230°C și 30 at. Raportul molar al reactanților este $C_6H_5NH_2 : CH_3OH : H_2SO_4 = 1 : 3 : 0{,}1$. Reacțiile chimice care au loc sînt:

$$C_6H_5NH_2 + CH_3OH \xrightarrow{(H_2SO_4)} C_6H_5NHCH_3 + H_2O$$

$$C_6H_5NHCH_3 + CH_3OH \xrightarrow{(H_2SO_4)} C_6H_5N(CH_3)_2 + H_2O$$

$$2C_6H_5N(CH_3)_2 + 2CH_3OH + H_2SO_4 \longrightarrow [C_6H_5\overset{+}{N}(CH_3)_3]_2 \cdot SO_4^{2-} + 2\,H_2O$$

$$2CH_3OH \xrightarrow{(H_2SO_4)} CH_3—O—CH_3 + H_2O$$

La sfîrșitul operației se elimină prin destindere dimetileterul format secundar, împreună cu o parte din excesul de alcool metilic, care după condensare și separare de acesta se absoarbe în acid sulfuric. Masa se tratează apoi la cald cu soluție de NaOH, pentru descompunerea sării cuaternare de amoniu formată:

$$[C_6H_5\overset{+}{N}(CH_3)_3]_2 \cdot SO_4^{2-} + 2NaOH \longrightarrow 2C_6H_5N(CH_3)_2 + Na_2SO_4 + 2CH_3OH$$

Se separă dimetilanilina brută, care se trimite la o instalație de purificare prin distilare. Se obțin 341,22 kg $C_6H_5N(CH_3)_2$/șarjă cu un $\eta = 94\%$. Se cere: 1) Să se determine cantitățile de materii prime necesare pentru o șarjă de fabricație. 2) Cantitatea de soluție NaOH 32% consumată/șarjă. 3) Cantitatea de dimetileter formată/șarjă, știind că provine prin transformarea a 10% din cea de alcool metilic. 4) Volumul rezervorului în care se depozitează dimetilanilina obținută ($\rho = 0{,}9563$ kg/l), dacă coeficientul de umplere al vasului este de $0{,}89 \cdot 5$). Să se precizeze domeniul de utilizare industrială a dimetilanilinei.

Rezolvare

$M_{C_6H_5NH_2} = 93$, $M_{C_6H_5N(CH_3)_2} = 121$, $M_{(CH_3)_2O} = 46$, $M_{H_2SO_4} = 98$, $M_{NaOH} = 40$.

1) Se obțin $\frac{341{,}22}{121} = 2{,}82$ moli $C_6H_5N(CH_3)_2$/șarjă. Teoretic însă ar trebui să se obțină $2{,}82 \cdot \frac{100}{94} = 3$ moli $C_6H_5N(CH_3)_2$/șarjă, la care corespund 3 moli de $C_6H_5NH_2$; deci, în confor-

mitate cu raportul molar al reactanților, cantitățile din aceștia, necesare pentru o șarjă, vor fi: $3 \cdot 93 = 279$ kg $C_6H_5NH_2$; $3 \cdot 3 \cdot 32 = 288$ kg CH_3OH; $3 \cdot 0{,}1 \cdot 98 = 29{,}4$ kg H_2SO_4.

2) Cantitatea de NaOH consumată corespunde cantității de H_2SO_4 din rețeta de fabricație; deci: $0{,}3 \cdot \frac{1}{2} \cdot 40 \cdot \frac{100}{32} = 18{,}75$ kg soluție NaOH 32%.

3) $9 \cdot \frac{10}{100} \cdot 46 = 41{,}4$ kg $(CH_3)_2O$.

4) $V_{vas} = \frac{341{,}22}{0{,}9563} : \frac{1}{0{,}89} \approx 400$ l.

5) La fabricarea coloranților.

3. Se fabrică fenilmetileter, utilizînd ca materii prime fenol, dimetilsulfat și soluție apoasă de hidroxid de sodiu, prin tratarea acestora la 90—100°C, timp de 5—7 ore. Raportul molar al reactanților este $C_6H_5OH : (CH_3)_2SO_4 : NaOH : H_2O = 2 : 1{,}5 : 3 : 15$. Se cere: 1) Să se scrie reacțiile chimice care au loc în timpul procesului. 2) Admițînd un $\eta = 100\%$ al reacției de alchilare, să se determine consumurile specifice de reactanți/tona de fenilmetileter format. 3) Cunoscînd că în timpul procesului s-a consumat întreaga cantitate de dimetilsulfat, să se exprime compoziția în moli a componenților existenți în amestecul rezultat la sfîrșitul procesului, în cazul în care se pornește de la 860,1 kg fenol.

Rezolvare

1) $C_6H_5OH + NaOH \longrightarrow C_6H_5ONa + H_2O$

$2C_6H_5ONa + (CH_3)_2SO_4 \longrightarrow 2C_6H_5OCH_3 + Na_2SO_4$

$(CH_3)_2SO_4 + 2\,NaOH \longrightarrow Na_2SO_4 + 2CH_3OH$

2) $M_{C_6H_5OH} = 94$; $M_{(CH_3)_2SO_4} = 126$; $M_{C_6H_5OCH_3} = 108$; $M_{CH_3OH} = 32$, $M_{NaOH} = 40$; $M_{Na_2SO_4} = 142$; $M_{H_2O} = 18$.

1 kmol $C_6H_5OCH_3$ corespunde la 1 kmol C_6H_5OH și pe baza raportului reactanților, inițial dat, se calculează consumurile specifice ale acestora/tona de fenilmetileter ($\eta = 100\%$):

$\frac{1\,000}{108} \cdot 1 \cdot 94 = 870{,}370$ kg C_6H_5OH; $\frac{1\,000}{108} : \frac{1{,}5}{2} \cdot 126 = 874{,}999$ kg $(CH_3)_2SO_4$;

$\frac{1\,000}{108} : \frac{3}{2} \cdot 40 = 555{,}555$ kg NaOH.

3) $\frac{860{,}1}{94} = 9{,}15$ kmoli C_6H_5OH de la care se pornește; conform raportului dat al reactanților, inițial vor fi: 9,15 kmoli C_6H_5OH, $\frac{1{,}5}{2} \cdot 9{,}15 = 6{,}8625$ kmoli $(CH_3)_2SO_4$, $\frac{3}{2} \cdot 9{,}15 = 13{,}725$ kmoli NaOH și $\frac{15}{2} \cdot 9{,}15 = 68{,}625$ kmoli H_2O.

Conform reacțiilor chimice care au loc și $\eta = 100\%$:

9,15 kmoli C_6H_5OH consumă 9,15 kmoli NaOH transformîndu-se în 9,15 kmoli C_6H_5ONa și 9,15 kmoli H_2O; 9,15 kmoli C_6H_5ONa consumă $\frac{9{,}15}{2} = 4{,}575$ kmoli $(CH_3)_2SO_4$, transformîndu-se în 9,15 kmoli $C_6H_5OCH_3$ și $\frac{9{,}15}{2} = 4{,}575$ kmoli $NaSO_4$. Restul de $6{,}8625 - 4{,}575 = 2{,}2875$ kmoli $(CH_3)_2SO_4$ consumă $2 \cdot 2{,}875 = 4{,}575$ kmoli NaOH (se epuizează astfel complet), transformîndu-se în 2,2875 kmoli Na_2SO_4 și $2 \cdot 2{,}2875 = 4{,}575$ kmoli CH_3OH.

Scanned with OKEN Scanner

Amestecul final va conține:

9,15 kmoli $C_6H_5OCH_3$, 4,575+2,2875=6,8625 kmoli Na_2SO_4,

4,575 kmoli CH_3OH și 68,625+9,15=77,775 kmoli H_2O.

Probleme propuse

1. Într-o instalație cu funcționare discontinuă se fabrică etilbenzen, în fază lichidă, prin alchilarea benzenului cu etenă, la 90°C, în prezență de $AlCl_3$ catalizator. Știind că se lucrează cu un raport molar $C_6H_6 : C_2H_4 = 1,7 : 1$ și că amestecul lichid rezultat în urma procesului are compoziția procentuală de masă 50% benzen, 34% etilbenzen și 16% dietilbenzen, se cere: 1) Conversia benzenului în etilbenzen și randamentul de formare a acestuia față de etenă. 2) Volumul (c.n.) de etenă necesar preparării amestecului de reacție/tona de etilbenzen format, în condițiile date de proces, masa etanei nereacționate și masa dietilbenzenilor rezultați. 3) Să se exprime compoziția amestecului lichid rezultat din proces, prin raportul molar al componenților.

2. La alchilarea benzenului cu dodecenă, în vederea fabricării dodecilbenzenului, la 10—20°C, în prezența H_2SO_4 catalizator, se prelucrează 390 kg de benzen/șarjă. Știind că se lucrează cu un raport molar $C_6H_6 : C_{12}H_{24} = 10 : 1$, se cere: 1) Cantitatea de dodecenă/șarjă, necesară preparării amestecului de reacție. 2) Cantitatea de dodecilbenzen/șarjă, care se poate obține, considerînd o conversie totală a alchenei în produsul util și compoziția procentuală de masă a amestecului de componenți organici rezultat.

3. Se prepară dietanolamină prin alchilarea amoniacului cu etilenoxid. Știind că masa amestecului care rezultă conține 75% dietanolamină, 10% monoetanolamină și 15% trietanolamină, se cere: 1) Să se scrie reacțiile chimice care au avut loc. 2) Randamentul de formare a dietanolaminei față de cantitatea de amoniac consumată efectiv la obținerea amestecului. 3) Cantitățile de amoniac și de etilenoxid consumate pentru prepararea unei tone de dietanolamină în condițiile date în proces.

4. Prin alchilarea N-metilanilinei cu acrilonitril rezultă N-metil-N-β-cianoetilanilină (componentă de cuplare importantă pentru sinteze de coloranți azoici de dispersie). Considerînd un $\eta = 85\%$, la un raport echimolecular al reactanților, se cere: 1) Scrierea reacției chimice și stabilirea compoziției procentuale a masei amestecului de compuși rezultat. 2) Dacă N-metilanilina, rămasă nereacționată în urma preparării a 272 kg de N-metil-N-β-cianoetilanilină, se tratează cu benzensulfonat de metil ($C_6H_5SO_3CH_3$), se transformă în N,N-dimetilanilină cu un $\eta = 82\%$; să se scrie reacția chimică, să se determine cantitatea de N,N-dimetilanilină obținută și cantitatea de benzensulfonat de metil efectiv consumată pentru formarea acesteia.

5. Un amestec de etilenglicol și dioxan, rezultat la fabricarea dioxanului, conține 53,753% C. Se cere: 1) Randamentul reacției de formare a dioxanului din etilenglicol. 2) Să se explice de ce este posibilă separarea prin distilare fracționată a compușilor din amestec.

6. O cantitate de 804 kg alcool oleic se supune operației de polietoxilare prin tratare cu 1 980 kg oxid de etilenă, la 160—180°C și 3 at, în atmosferă de azot și în prezență de NaOH catalizator (0,01% față de masa alcoolului). La sfîrșitul reacției se îndepărtează urmele de oxid de etilenă nereacționate, cu ajutorul unui curent de azot, care sînt reținute prin barbotare în 1 500 kg soluție $NaHSO_3$ 26%, avînd loc o creștere a masei acesteia cu 8,8%. Se cere: 1) Scrierea reacției de polietoxilare. 2) Conținutul în kmoli de substanțe dizolvate, după absorbția oxidului de etilenă nereacționat în soluția apoasă de bisulfit de sodiu. 3) Compoziția, în kg, a masei rămasă în reactorul de polietoxilare. 4) Masa moleculară medie a produsului polietoxilat. 5) Utilizarea practică a produsului polietoxilat.

7. Se sintetizează 1,71 tone de 2,2 4-trimetilpentan prin metoda alchilării, condensînd un amestec de butan și butenă, la 0°C, în prezența unui catalizator care poate fi acid sulfuric 98% H_2SO_4, HF anhidru sau $AlCl_3$. Se cere: 1) Scrierea reacției chimice care are loc. 2) Volumul (c.n.) amestecului gazos de reactanți care se consumă și densitatea ρ° a acestuia.

Scanned with OKEN Scanner

3) Volumul rezervorului de depozitare a produsului sintetizat (ρ=0,6918 kg/l), dacă numai 82,4% din acesta este ocupat. 4) Principala utilizare industrială a produsului sintetizat.

8. Se fabrică eter etilic prin metoda deshidratării continue a alcoolului etilic 95% C_2H_5OH cu acid sulfuric 95,6% H_2SO_4, în fază lichidă, la 140°C. Se pornește de la 1 606,1572 kg de amestec, în care raportul molar $C_2H_5OH : H_2SO_4 = 1,2 : 1$. Pe măsura formării eterului, acesta părăsește reactorul prin distilare, împreună cu apa formată în reacție. Amestecul vaporilor se condensează prin răcire și se separă; concomitent cu aceasta, se adaugă masei de reacție cantitatea corespunzătoare de alcool etilic consumat. Se cere: 1) Care sînt cantitățile de materii prime necesare preparării amestecului inițial de reacție? 2) Conversia alcoolului în eter, în momentul în care masa amestecului antrenat și condensat este egală cu 184 kg (se consideră că eterul și apa sînt în proporție echimoleculară). 3) Cantitatea de eter formată, pentru o conversie de 50% a alcoolului în eter, în condițiile realizării procesului.

9. Clorura de laurildimetilbenzilamoniu, o importantă tensidă cationică („Zefirol"), se obține prin tratarea alcoolului lauric sulfatat (90 kg) cu soluție apoasă de dimetilamină 28% (60 kg), la 180°C și 17 at; produsul de reacție obținut se cuaternarizează în continuare cu clorură de benzil, la 110°C. Se cere: 1) Scrierea reacțiilor chimice. 2) Considerînd o conversie totală a alcoolului lauric sulfatat, să se determine excesul de dimetilamină. 3) Masa produsului cuaternar obținut și volumul clorurii de benzil (ρ=1,105 kg/l) consumat pentru formarea acestuia.

10. Colorantul cationic „Astrazon albastru FGL", se obține prin condensarea prin încălzire a 1 metilamino-4-bromantrachinonei cu N, N-dimetil-1,3-diaminopropan, în prezență de praf de cupru catalizator, urmată de separarea și cuaternarizarea produsului obținut prin tratare cu dimetilsulfat. Se cere: 1) Scrierea reacțiilor chimice. 2) Știind că faza de condensare are loc cu un η=99,6%, iar cea de cuaternarizare cu η=75%, să se determine cantitățile de N, N-dimetil-1, 3-diaminopropan și de dimetilsulfat consumate pentru obținerea a 2,778 kg colorant (rezultat ca metilsulfat) și de la ce cantitate de 1-metilamino-4-bromantrachinonă de 99% puritate trebuie să se pornească.

4.9. OXOSINTEZA

Oxosinteza reprezintă procesul de adiție a oxidului de carbon la dubla sau tripla legătură a unei substanțe organice. Reacția are loc la temperatură ridicată (115—300°C) și presiune înaltă (100—900 at), în prezența catalizatorilor pe bază de cobalt (mai ales tetracarbonilcobalt), nichel, fer, mangan, zinc, cupru. În funcție de natura reactanților, pe această cale se pot fabrica: aldehide saturate (reactanți: alchenă, oxid de carbon, hidrogen), acizi saturați (reactanți: alchenă, oxid de carbon, apă), acizi nesaturați (reactanți: alchină, oxid de carbon, apă), esteri saturați (reactanți: alchenă, oxid de carbon, alcool), esteri nesaturați (reactanți: alchină, oxid de carbon, alcool), anhidride (reactanți: alchenă, oxid de carbon, acizi), amide saturate (reactanți: alchenă, oxid de carbon, amoniac sau amine), amide nesaturate (reactanți: alchină, oxid de carbon, amoniac sau amine) etc.

Probleme rezolvate

1. La fabricarea butanalului prin sinteză oxo, la 135°C și 200 at, în prezența $Co(CO)_4$ drept catalizator, raportul molar al celor trei reactanți este de 1 : 1 : 1. Considerînd conversia reactanților totală, se cere: 1) Să se scrie reacțiile chimice care au loc. 2) Știind că masa de reacție rezultată conține *n*-butanal și *i*-butanal în raport molar de 4,8 : 1, să se calculeze ran-

Scanned with OKEN Scanner

damentul de fabricare al celor doi produși, dacă separarea lor prin distilare la presiune normală se realizează cu un randament de 99%. 3) Compoziția procentuală a amestecului de *n*-butanal și *i*-butanal. 4) Volumul (c.n.) total al reactanților/tona de amestec *n*-butanal și *i*-butanal. 5) Cantitatea de $Co(CO)_4$ necesară/m^3 gaze de reacție, știind că masa catalizatorului reprezintă 0,5% din cea a alchenei.

Rezolvare

1) $CH_3-CH=CH_2+CO+H_2 \rightarrow$ $CH_3-CH_2-CH_2-C(=O)-H$ și $CH_3-CH(CH_3)-C(=O)-H$

2) $\eta_{n\text{-butanal}}=\frac{4,8}{4,8+1}\cdot 100\cdot 0,99=81,93\%$; $\eta_{i\text{-butanal}}=\frac{100\cdot 0,99}{5,8}=17,07\%$

3) $M_{n\text{-butanal}}=M_{i\text{-butanal}}$, deci % masă = % moli.

$$\%\ n\text{-butanal}=\frac{4,8}{5,8}\cdot 100=82,76;\quad \%\ i\text{-butanal}=\frac{1}{5,8}\cdot 100=17,24.$$

4) $M_{C_4H_8O}=72$; $n_{C_4H_8O/\text{tonă}}=\frac{1\,000}{72}=13,888$ kmoli

$$V_{\text{reactanți/tona } C_4H_8O}=13,888\cdot 3\cdot 22,4=933,333\ m^3.$$

5) $M_{C_2H_6}=42$; $m_{Co(CO)_4/m^3\ \text{gaze}}=\frac{1\,000}{3\cdot 22,4}\cdot 42\cdot 0,005=3,125$ g.

2. Se fabrică 740 kg acid propionic pur/șarjă, utilizînd ca materii prime etenă, oxid de carbon și apă în raport stoechiometric de reacție, la 290°C și 600 at. Admițînd un $\eta=96\%$, se cere: 1) Volumele (c.n.) de etenă și CO necesare/șarjă. 2) Dacă monoxidul de carbon utilizat provine din „gazul de apă" și conține 1,5% volume H_2, să se calculeze puritatea acidului propionic brut obținut. 3) Conversia totală a etenei.

Rezolvare

1) $CH_2=CH_2+CO+H_2O \longrightarrow CH_3CH_2COOH$

$$M_{C_3H_6O_2}=74;\quad n_{C_3H_6O_2/\text{șarjă}}=\frac{740}{74}=10\ \text{kmoli}$$

$$V_{C_2H_4/\text{șarjă}}=\frac{10\cdot 22,4}{0,96}=233,333\ m^3;\quad V_{CO/\text{șarjă}}=233,333\ m^3$$

2) $V_{H_2/\text{șarjă}}=\frac{233,333\cdot 1,5}{98,5}=3,553\ m^3$, adușI de CO

$$CH_2=CH_2+CO+H_2 \longrightarrow CH_3CH_2C(=O)-H \quad (M_{C_3H_6O}=58)$$

$$m_{C_3H_6O}=\frac{3,553}{22,4}\cdot 58=9,2\ \text{kg}\quad \%\ C_3H_6O_2=\frac{740}{740+9,2}\cdot 100=98,77$$

3) Conv. totală etenă $=\frac{10\cdot 22,4+3,553}{233,333}\cdot 100=97,52\%$.

Scanned with OKEN Scanner

3. La tratarea etenei cu oxid de carbon și metanol în condițiile sintezei oxo, rezultă cu randament de 75% propionat de metil. Se cere: 1) Concentrația esterului format, în amestecul lichid rezultat prin răcirea masei de reacție, știind că s-a utilizat un exces de 15% metanol în sinteză. 2) Densitatea, ρ°, a amestecului gazos de C_2H_4 și CO, nereacționat.

Rezolvare

1) $CH_2=CH_2+CO+CH_3OH \longrightarrow CH_3CH_2COOCH_3$

$M_{CH_3OH}=32$; $M_{C_4H_8O_2}=88$. Dacă amestecul inițial conține: a moli C_2H_4, a moli CO și $1{,}15\,a$ moli CH_3OH, atunci:

$m_{ester}=0{,}75a \cdot 88=66a$ kg; $m_{CH_3OH}=(1{,}15-0{,}75)a \cdot 32=12{,}8a$ kg

$$\% \text{ ester}=\frac{66a}{(66+12{,}8)a} \cdot 100=83{,}75$$

2) $n_{C_2H_4}=0{,}25a$; $n_{CO}=0{,}25a$. Deci $\% C_2H_4=\% CO=50$

$$\rho^\circ=\frac{50 \cdot 28+50 \cdot 28}{100 \cdot 22{,}4}=1{,}25 \text{ g/l}.$$

4. La fabricarea anhidridei acidului propionic prin sinteză oxo se utilizează etenă, oxid de carbon și acid propionic, în raport echimolecular. Știind că sinteza are loc la 250°C și 300 at, se cere: 1) Densitatea, ρ, a amestecului gazos, anterior contactului cu catalizatorul de $Ni(CO)_4$, în condițiile de reacție date. 2) Considerînd că și acidul propionic s-a preparat prin sinteză oxo, să se stabilească consumurile globale de etenă, CO și H_2O/tona de anhidridă, dacă randamentul de fabricare al anhidridei este de 95%, iar cel de obținere a acidului propionic este de 93%.

Rezolvare

1) $CH_2=CH_2+CO+CH_3CH_2COOH \longrightarrow CH_3CH_2COOCOCH_2CH_3$

$M_{CH_2=CH_2}=28$; $M_{CO}=28$; $M_{CH_3CH_2COOH}=74$;

$\% CH_2=CH_2=\% CO=\% CH_3CH_2COOH=33{,}33\%$

Aplicînd relațiile (1-27) și (1-28) rezultă:

$$\rho=\frac{33{,}33 \cdot 28+33{,}33 \cdot 28+33{,}33 \cdot 74}{100 \cdot \frac{22{,}4 \cdot 523}{273 \cdot 300}}=302{,}9 \text{ kg/m}^3$$

2) $CH_2=CH_2+CO+H_2O \longrightarrow CH_3CH_2COOH$

$M_{C_6H_{10}O_3}=130$; $n_{C_3H_{10}O_3}=\frac{1\,000}{130}=7{,}6923$ kmoli

$$m_{CH_2=CH_2}\left(7{,}6923 \cdot \frac{100}{95}+7{,}6923 \cdot \frac{100}{95} \cdot \frac{100}{93}\right) \cdot 28=470{,}505 \text{ kg/tonă anhidridă}$$

$$m_{CO}=\left(7{,}6923 \cdot \frac{100}{95}+7{,}6923 \cdot \frac{100}{95} \cdot \frac{100}{93}\right) \cdot 28=470{,}505 \text{ kg/tonă anhidridă}$$

$$m_{H_2O}=7{,}6923 \cdot \frac{100}{95} \cdot \frac{100}{93} \cdot 18=156{,}719 \text{ kg/tonă anhidridă}.$$

5. Se supune sintezei oxo, în vederea fabricării acidului acrilic, acetilenă cu o puritate de 96%. Considerînd conversia totală a acetilenei și că singura impuritate prezentă în acetilenă este hidrogenul, care va fi concentrația procentuală de masă a acidului acrilic fabricat?

Scanned with OKEN Scanner

Rezolvare

$$CH\equiv CH+CO+H_2O \xrightarrow{Ni(CO)_4} CH_2=CHCOOH \quad (M_{C_3H_4O_2}=72)$$

$$CH_2=CHCOOH+H_2 \longrightarrow CH_3CH_2COOH \quad (M_{C_3H_6O_2}=74)$$

Se consideră a moli de C_2H_2 care sînt însoțiți de $\frac{a\cdot 4}{96}$ moli H_2; aceștia consumă $\frac{a\cdot 4}{96}$ moli $C_3H_4O_2$ transformîndu-i în $\frac{a\cdot 4}{96}$ moli $C_3H_6O_2$ cum din a moli C_2H_2 rezultă inițial a moli $C_2H_4O_2$, după consumarea H_2 vor rămîne $a-\frac{a\cdot 4}{96}$ moli $C_2H_4O_2$.

$$\%\, C_2H_4O_2=\frac{\left(a-\frac{a\cdot 4}{96}\right)\cdot 72}{\left(a-\frac{a\cdot 4}{96}\right)\cdot 72+\frac{a\cdot 4}{96}\cdot 74}\cdot 100=95{,}72.$$

Probleme propuse

1. La fabricarea *n*-butanalului pornind de la propenă, monoxid de carbon și hidrogen, conversia etenei este totală. Știind că randamentul de fabricare al *n*-butanalului este de 83%, se cere: 1) Raportul molar *n*-butanal : *i*-butanal rezultați în urma reacției. 2) Știind că sinteza are loc în prezența *i*-butanalului drept solvent și că masa de reacție, anterior separării componenților conține 45% *i*-butanal, să se calculeze cantitatea de solvent necesară/m^3 gaze introduse în sinteză. 3) Densitatea, $\rho°$, a amestecului gazos introdus în sinteză.

2. Se fabrică propanal din etenă, monoxid de carbon și hidrogen, care se află în raport molar de 1 : 1 : 1,1, în condițiile sintezei oxo. Se cere: 1) Știind că amestecul $CO : H_2$ provine din „gazul de apă„ ($CO : H_2$ în raport echimolar) să se calculeze cu cîtă apă trebuie tratat 1 m^3 „gaz de apă„ (în vederea convertirii parțiale a CO la CO_2) pentru a se realiza raportul molar $CO : H_2$ necesar în sinteza oxo. 2) Densitatea, $\rho°$, a amestecului gazos de $C_2H_4 : CO : H_2$ folosit.

3. Prin tratarea unui amestec echimolecular de etenă, CO și apă, în prezență de acid fosforic, la 300°C și 500 at, rezultă cu randament de 92% acid propionic. Dacă în procesul de fabricație se impune prezența unui raport molar $C_3H_6 : H_3PO_4=1 : 0{,}005$, se cere: 1) Concentrația soluției apoase de H_3PO_4 introdusă în reactor, împreună cu etena și CO. 2) Masa de acid propionic fabricată/m^3 de etenă.

4. Densitatea, ρ, a amestecului gazos ternar etenă : CO : metanol, utilizat la fabricarea propionatului de metil prin sinteză oxo, este de 19,45 g/l, la 280°C și 30 at. Se cere: 1) Raportul molar $CO : CH_3OH$, știind că etena și monoxidul de carbon sînt în raport echimolar. 2) Presiunile parțiale ale componenților din amestec.

5. Acidul propionic se poate fabrica prin sinteză oxo în următoarele condiții: raport echimolar $C_2H_4 : CO : H_2O$, la 270—290°C și 300—600 at și în prezența $Ni(CO)_4$ drept catalizator. Obținerea anhidridei acidului propionic prin sinteza oxo are loc utilizînd un raport echimolar $C_2H_2 : CO : CH_3CH_2COOH$, tot în prezența tetracarbonil nichelului, la 230—270°C și 200—600 at.

Dacă se supune sintezei oxo, în prezența $Ni(CO)_4$ la 270°C și 300—600 at, un amestec conținînd x kmoli C_2H_4, y kmoli CO și z kmoli H_2O, rezultă direct anhidrida acidului propionic. Se cere: 1) Raportul molar $x : y : z$. 2) Volumul (c.n.) gazelor de sinteză/kmol de anhidridă a acidului propionic, la un randament global de fabricare a acesteia de 82%. 3) Compoziția în procente volumetrice a gazelor desorbite după terminarea sintezei.

6. Se prepară 700 kg propionamidă prin sinteza oxo, utilizînd ca materii prime etenă, monoxid de carbon și amoniac, în raport molar de 1 : 1 : 1,2, la 260°C și 750 at. Știind că ran-

Scanned with OKEN Scanner

damentul de fabricație este de 70%, se cere: 1) Compoziția în procente volumetrice a gazelor rezultate în urma procesului (propionamida este lichidă). 2) Volumul de etenă necesar/șarjă.

7. Se supune sintezei oxo un amestec de alchene rezultat la cracarea n-alcanilor, care conține x% heptenă, y% octenă, z% nonenă și 10% alcani inferiori, în procente de masă. Se cere: 1) Considerînd că n-alcanii se desorb complet din amestecul de aldehide rezultate, să se stabilească concentrația octanalului în amestec. 2) Masa alcanilor desorbiți/tona de octanal fabricată.

4.10. CARBOXILAREA

Carboxilarea este procesul de introducere a grupei carboxil în molecula unei substanțe organice, prin grefare directă și nu prin modificarea unui substituent preexistent. Agentul de carboxilare este CO_2 care poate reacționa cu sărurile de sodiu ale fenolilor, naftolilor etc., sau cu derivați organometalici reactivi (compuși organomagnezieni, arilsodiu etc.).

Importanță tehnologică prezintă mai ales carboxilarea sărurilor de sodiu ale hidroxiarilderivaților, la temperatură și presiune (sinteze de tip Kolbe-Schmitt).

Probleme rezolvate

1. Într-o instalație discontinuă de fabricare a acidului salicilic (fig. 4.12) se prelucrează 564 kg fenol/șarjă.

Se cere: 1) Concentrația procentuală de masă a fenoxidului de sodiu aflat în vasul de neutralizare 1, știind că se utilizează soluție NaOH 40% în raport stoechiometric. 2) Consi-

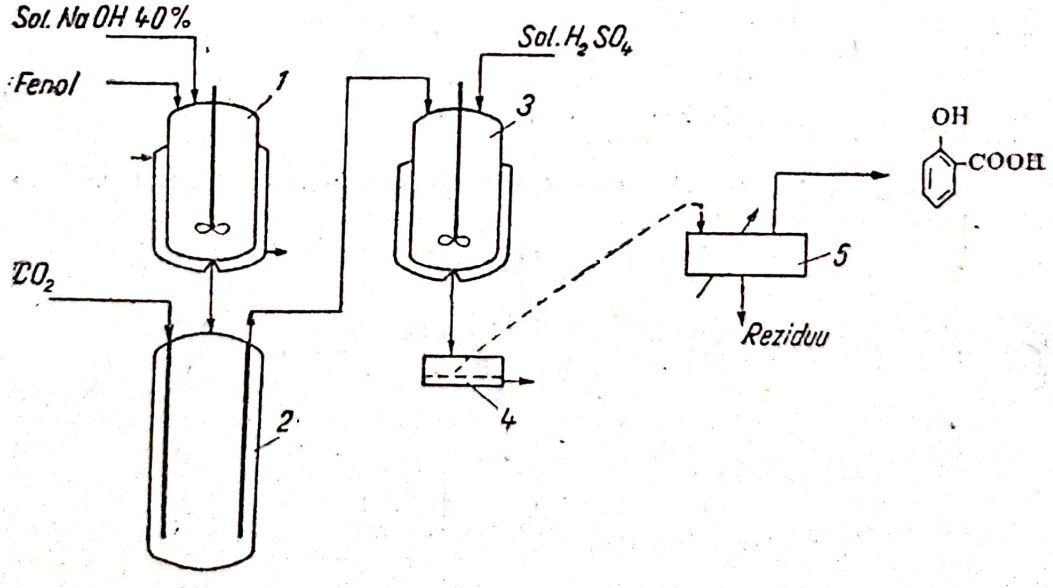


Fig. 4.12. Schema simplificată a instalației de fabricare a acidului salicilic:
1 — vas de neutralizare; *2* — reactor de sinteză; *3* — vas de acidulare; *4* — filtru nuce; *5* — instalație de sublimare.

Scanned with OKEN Scanner

derînd densitatea soluției de fenoxid de sodiu introdusă în reactorul 2 $\rho \approx 1{,}4$ kg/l și coeficientul de umplere al acestuia $\varphi \approx 0{,}555$, să se stabilească volumul (c.n.) de CO_2 care trebuie introdus în reactor pentru ca înaintea începerii reacției să se atingă presiunea de 5 at, la 150°C. 3) Volumul (c.n.) de CO_2 consumat, dacă $\eta = 90\%$. 4) Cantitatea de soluție HCl 32,12% care trebuie introdusă în reactorul de neutralizare 3.

Rezolvare

1) $C_6H_5OH + NaOH \longrightarrow C_6H_5ONa + H_2O$

$M_{C_6H_5OH} = 94$; $M_{NaOH} = 40$; $M_{C_6H_5ONa} = 116$;

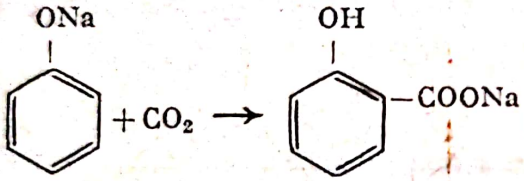
$$n_{C_6H_5OH/\text{șarjă}} = \frac{564}{94} = 6 \text{ kmoli}; \quad m_{NaOH\ 40\%/\text{șarjă}} = 6 \cdot 40 \cdot \frac{100}{40} = 600 \text{ kg};$$

$m_{sol\ C_6H_5ONa} = 564 + 600 = 1\,164$ kg; $m_{C_6H_5ONa} = 6 \cdot 116 = 696$ kg;

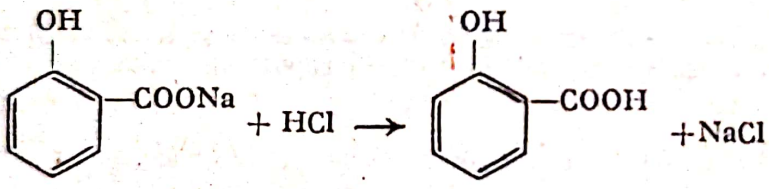
$$\%_{C_6H_5ONa} = \frac{696 \cdot 100}{1\,164} = 59{,}79\ \%.$$

2) $V_u = \dfrac{1\,164}{1{,}4} = 831{,}43$ l; $V_{total} = \dfrac{V_u}{0{,}555} = 1\,498 \approx 1\,500$ l; $V_{liber} = 668{,}57$ l

$$V_0 = \frac{pVT_0}{TP_0} = \frac{5 \cdot 668{,}57 \cdot 273}{423 \cdot 1} = 2\,157{,}442 \text{ l}$$

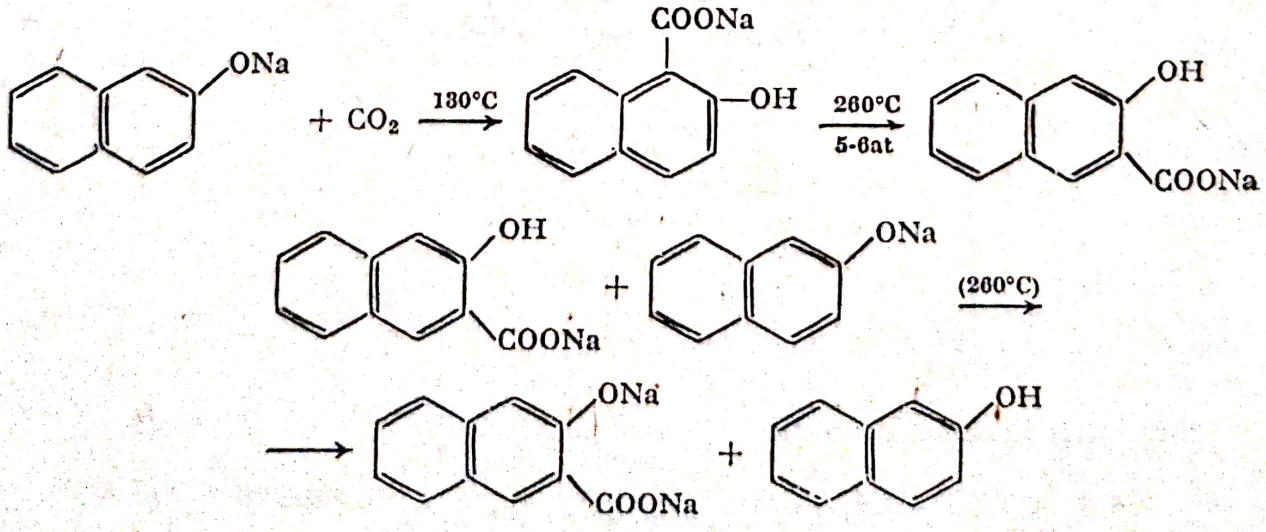
3) 

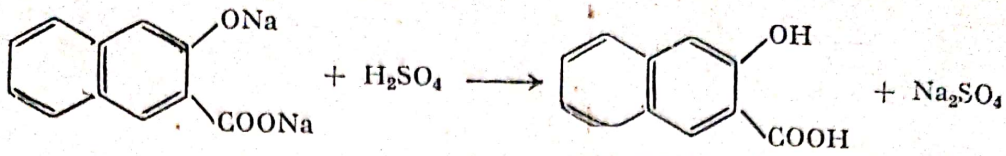
; $V_{CO_2\ reacționat} = 6 \cdot 22{,}4 \cdot 0{,}9 = 120{,}96$ m³.

4) 

$$m_{sol\ HCl32{,}12\%/\text{șarjă}} = 6 \cdot 36{,}5 \cdot \frac{100}{32{,}12} = 681{,}818 \text{ kg}.$$

2. Într-o instalație discontinuă se fabrică acid 2-hidroxi-3-naftoic („acid BON"), conform următoarei succesiuni de reacții:





„acid BON" (M=188)

Știind că din proces rezultă și rășini, că se recuperează 0,5 kmoli 2-naftol/kmol de 2-naftolat de sodiu și că se obțin 65,8 kg „acid BON"/kmol de 2-naftolat de sodiu, se cere: 1) Conversia 2-naftolatului de sodiu. 2) Randamentul de formare a „acidului BON", raportat la 2-naftolatul de sodiu folosit. 3) Masa soluției de H_2SO_4 49% consumată pentru formarea cantității de „acid BON" rezultat.

Rezolvare

1) Dintr-un kmol de 2-naftolat de sodiu, 0,5 kmoli se recuperează (ca 2-naftol), deci: conv.$= \frac{0,5}{1} \cdot 100 = 50\%$.

2) Dintr-un kmol de 2-naftolat de sodiu se obțin $\frac{65,8}{189} = 0,35$, kmoli de „acid BON", deci: $\eta = \frac{0,35}{1} \cdot 100 = 35\%$.

3) $m_{sol\ H_2SO_4\ 50\%} = 0,35 \cdot 98 \cdot \frac{100}{49} = 70$ kg.

Probleme propuse

1. La fabricarea „acidului BON" (2-hidroxi-3-naftoic) prin procedeul discontinuu, prin acțiunea CO_2 gazos asupra naftolatului de sodiu solid, la 260°C și 5—6 at, se prelucrează 432 kg 2-naftol/șarjă. Se cere: 1) Masa soluției de NaOH 40% necesară pentru obținerea 2-naftolatului de sodiu. 2) Volumul apei (lichidă) eliminată prin distilare la fabricarea naftolatului de sodiu solid. 3) Cantitatea de „acid BON" fabricată/șarjă, dacă η=32%.

2. Se fabrică 266,49 kg „acid BON" (2-hidroxi-3-naftoic)/șarjă. Știind că se prelucrează 648 kg 2-naftol/șarjă, se cere: 1) Randamentul de fabricare al „acidului BON". 2) Volumul (c.n.) de CO_2 necesar, știind că se utilizează cu un exces de 80%. 3) Știind că reacția de carboxilare este reversibilă, să se arate dacă creșterea presiunii are un efect favorabil asupra desfășurării procesului.

3. Se prelucrează în vederea fabricării acidului salicilic 480 kg fenol (cu o puritate de 97,91%)/șarjă. Se cere: 1) Masa acidului salicilic fabricat/șarjă, știind că η=86%. 2) Neglijînd formarea rășinilor, să se stabilească concentrația procentuală de masă în salicilat monosodic a soluției rezultate după carbonatare, știind că masa s-a dizolvat în 800 kg apă, neținînd seamă de urmele de carbonați. 3) Volumul (c.n.) de CO_2 consumat/șarjă.

4. În varianta Kolbe inițială de fabricare a acidului salicilic, procesul de carbonatare a fenoxidului de sodiu avea loc la 180—200°C și presiune atmosferică, din reacție rezultînd salicilat disodic. Se cere: 1) Randamentul maxim, în acid salicilic care s-ar putea realiza. 2) Să se stabilească consumurile specifice de fenol/tona de acid salicilic în varianta Kolbe și Kolbe-Schmitt (în urma carbonatării rezultă salicilat monosodic), randamentul fiind în prima variantă de 40%, iar în cea de a doua de 88%.

5. Se fabrică acid β-resorcilic (2,4-dixidroxibenzoic) prin încălzirea rezorcinei cu o soluție apoasă 40% $KHCO_3$, la 150°C, cu un randament de 90%. Se cere: 1) Să se scrie reacțiile chimice care au loc. 2) Consumurile specifice/tona de acid β-resorcilic, știind că se utilizează un exces de 60% $KHCO_3$ față de cantitatea stoechiometric necesară.

6. O metodă de fabricare a acidului 4-hidroxibenzoic constă în încălzirea la 230°C a salicilatului de potasiu, cînd rezultă cu η=100% 4-hidroxibenzoat dipotasic. Se cere: 1) Să

Scanned with OKEN Scanner

se scrie reacţiile de fabricare a produsului. 2) Din cită cantitate de acid salicilic se poate fabrica o tonă de acid 4-hidroxibenzoic? 3) Ştiind că acidul salicilic se fabrică cu un randament de 90% din fenol, să se calculeze consumul de fenol pentru o tonă de acid 4-hidroxibenzoic obţinut.

4.11. ESTERIFICAREA

În procedeul fundamental de esterificare sînt incluse toate reacţiile chimice în urma cărora rezultă esteri şi anume: *esterificarea* alcoolilor cu acizi carboxilici sau acizi anorganici oxigenaţi, acilarea alcoolilor şi fenolilor cu anhidride, *acilarea* alcoolilor şi fenolilor cu cloruri acide, *adiţii* la alchine sau alchene de acizi carboxilici, *transesterificarea* etc.

Esterificarea se efectuează în general în prezenţa catalizatorilor acizi (acizi anorganici tari-H_2SO_4, HCl), bioxid de titan, compuşi organo-titanici sau organo-zirconici (alcoolaţi de titan sau de zirconiu), compuşi organo-stanici, trioxid de crom şi de molibden, răşini schimbătoare de ioni etc., prin procedee continue sau discontinue.

Probleme rezolvate

1. În instalaţia prezentată în fig. 4.13 se fabrică printr-un procedeu continuu acetat de etil sub formă de azeotrop ternar, cu următoarea compoziţie de masă: 83,2% acetat de etil, 9% alcool etilic şi 7,8% apă.

Ştiind că se utilizează acid acetic glacial şi alcool etilic 95% C_2H_5OH în raport molar de 1 : 3 şi că acidul sulfuric, drept catalizator, se introduce în proporţie de 1%, raportat la masa de reactanţi, se cere: 1) Compoziţia procentuală de masă a amestecului rezultat în preesterificatorul (de echilibru) 1, cunoscînd valoarea constantei de echilibru a reacţiei, $K_c=4$. 2) Compoziţia procentuală de masă a soluţiei apoase de acid sulfuric care se elimină continuu pe la baza coloanei cu talere 4, admiţînd o conversie totală a acidului acetic, dacă gazele care

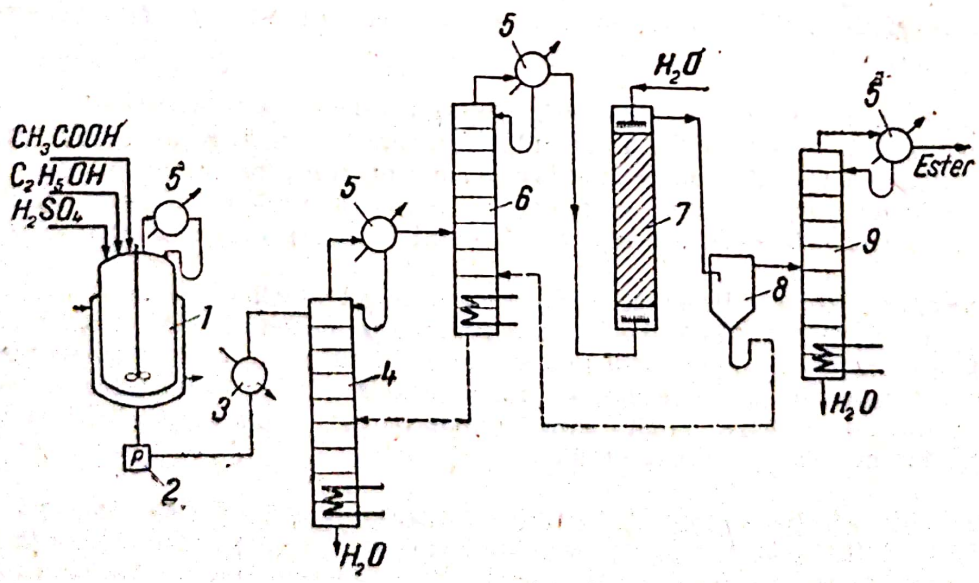


Fig. 4.13. Instalaţie de fabricare continuă a acetatului de etil:
1 — preesterificator; *2* — pompă; *3* — preîncălzitor; *4* — esterificator; *5* — condensator; *6* — coloană de distilare a azeotropului ternar; *7* — coloană de spălare cu apă; *8* — decantor; *9* — coloană de distilare.

Scanned with OKEN Scanner

părăsesc coloana pe la partea superioară a acesteia conţin 5% H_2O. 3) Masa/h a azeotropului ternar rezultat din coloana 6, dacă se supun esterificării a kmoli acid acetic/h, iar pierderile reprezintă 1%.

Rezolvare

1) $CH_3COOH + CH_3CH_2OH \rightleftarrows CH_3COOCH_2CH_3 + H_2O$

$M_{CH_3COOH}=60$; $M_{CH_3CH_2OH}=46$; $M_{CH_3COOCH_2CH_3}=88$; $M_{H_2SO_4}=98$.

Pentru a kmoli CH_3COOH se introduc în reactor $3a$ kmoli CH_3CH_2OH şi $(60a+46\cdot 3a)\cdot 0{,}01=1{,}98a$ kg $=\frac{1{,}98\,a}{98}\approx 0{,}02a$ kmoli H_2SO_4.

La echilibru rezultă:

x kmoli ester $(a-x)$ kmoli acid $(3a-x)$ kmoli alcool x kmoli H_2O	$K_c=\frac{x^2}{(a-x)(3a-x)}=4$ cu soluţiile: $x_1=4{,}43a$ şi $x_2=0{,}90a$ $x_1>a$, deci nu convine problemei date

La echilibru vor exista în reactor:

$n_{ester}=0{,}90a$ kmoli; $m_{ester}=0{,}90a\cdot 88=79{,}2a$ kg

$n_{acid}=0{,}1a$ kmoli; $m_{acid}=0{,}1a\cdot 60=6a$ kg

$n_{alcool}=2{,}1a$ kmoli; $m_{alcool}=2{,}1a\cdot 46=96{,}6a$ kg

$n_{apă}=0{,}90a$ kmoli; $m_{apă}=0{,}90a\cdot 18=16{,}2a$ kg

$n_{H_2SO_4}=0{,}02a$ kmoli; $m_{H_2SO_4}=0{,}02a\cdot 98=1{,}96a$ kg

$m_{total}=199{,}96a$; $\%_{ester}=\frac{79{,}2a}{199{,}96a}\cdot 100=39{,}61$

$\%_{acid}=\frac{6a}{199{,}96a}\cdot 100=3{,}00$; $\%_{alcool}=\frac{96{,}6a}{199{,}96a}\cdot 100=48{,}31$

$\%_{apă}=\frac{16{,}2a}{199{,}96a}\cdot 100=8{,}10$; $\%_{H_2SO_4}=\frac{1{,}96a}{199{,}96}\cdot 100=0{,}98$

2) În coloană există:

a kmoli ester;	$m_{ester}=88a$ kg
a kmoli apă;	$m_{H_2O}=18a$ kg
$2a$ kmoli alcool;	$m_{alcool}=92a$ kg
$0{,}02a$ kmoli H_2SO_4;	$m_{H_2SO_4}=1{,}96a$ kg

Dacă se elimină y kg apă şi în totalitate esterul şi alcoolul,

$m_{gaze}=88a+92a+y$; $\frac{y}{88a+92a+y}=0{,}05$; Rezultă $y=9{,}47a$ kg

$$\%_{H_2SO_4}=\frac{1{,}96a}{1{,}96a+(18-9{,}47a)+92a\cdot\frac{5}{95}}\cdot 100=12{,}78$$

3) $m_{azeotrop} = \frac{0,99 \cdot 88a \cdot 100}{83,2} = 104,711a$ kg.

2. La fabricarea naftenaților de metil se utilizează un amestec de acizi naftenici conținînd a echiv-g grupări acide/kg și metanol. Știind că în amestecul de sinteză trebuie realizat un raport echimolar acid : alcool se cere: 1) Masa de metanol care trebuie introdusă în reactorul de sinteză/kg de acizi naftenici. 2) Știind că randamentul este de 99% să se calculeze masa de esteri rezultată/kg acizi naftenici intrați în reacție.

Rezolvare

1) a echiv-g acid reacționează cu a moli CH_3OH

$M_{CH_3OH} = 32$; $m_{CH_3OH/kg\ acizi\ naftenici} = 32a$ g

2) $m_{esteri/kg\ acizi} = (1\,000 + 32a - 18a) \cdot 0,99 = (990 + 13,86a)$g.

3. La triesterificarea glicerinei cu acid acetic, în vederea fabricării triacetinei (triacetatul de glicerină), se lucrează cu un raport stoechiometric al reactanților. Știind că procesul are loc în prezența toluenului care antrenează continuu apa din reacție sub forma unui azeotrop binar, care conține (în procente de masă) 80,4% toluen, se cere: 1) Cantitatea de toluen care trebuie introdusă în reactor/kg de glicerină, dacă se utilizează 50% din masa toluenului necesară antrenării totale a apei (toluenul se recirculă după separarea straturilor din azeotropul distilat). 2) Compoziția procentuală a masei de reacție, anterior începerii esterificării, neglijînd prezența catalizatorului (H_2SO_4).

Rezolvare

1) $CH_2—OH + 3CH_3COOH \longrightarrow CH_2—OCOCH_3 + 3H_2O$ (CH—OH → CH—OCOCH$_3$; CH$_2$—OH → CH$_2$—OCOCH$_3$)

$M_{CH_3COOH} = 60$; $M_{C_3H_8O_3} = 92$; $n = \frac{1\,000}{92} = 10,869$ moli/kg

$m_{C_6H_5CH_3/kg} = 10,869 \cdot 3 \cdot 18 \cdot \frac{80,4}{19,6} \cdot 0,5 = 1\,203,795$ g

2) $m_{C_6H_5CH_3/kg} = 1\,203,795$ g; $m_{CH_3COOH/kg} = 10,869 \cdot 3 \cdot 60 = 1\,956,42$ g

$m_{C_3H_8O_3} = 1\,000$ g; $m_{total} = 1\,000 + 1\,203,795 + 1\,956,42 = 4\,160,215$ g

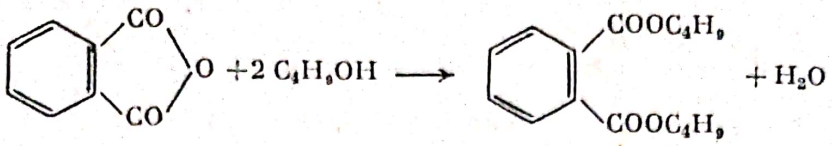
$\%_{C_3H_8O_3} = \frac{1\,000}{4\,160,215} \cdot 100 = 24,04$; $\%_{CH_3COOH} \frac{1\,956,42}{4\,160,215} \cdot 100 = 47,03$

$\%_{C_6H_5CH_3} = \frac{1\,203,795}{4\,160,215} \cdot 100 = 28,93$.

4. Se fabrică dibutilftalat din anhidridă ftalică și butanol, utilizîndu-se un exces de 30% butanol față de cantitatea stoechiometrică necesară. Apa rezultată din reacție se elimină ca azeotrop cu un conținut de 62% butanol. Se cere: 1) Să se precizeze dacă excesul de butanol luat în sinteză este suficient pentru antrenarea apei, în accepția că butanolul nu se recirculă. 2) Consumurile specifice de anhidridă ftalică și butanol/tona de dibutilftalat, dacă $\eta = 96\%$ și cantitatea de butanol antrenată la sfîrșitul reacției. 3) Știind că reacția are loc în prezența acidului sulfuric drept catalizator (1% din masa anhidridei), care va fi concentrația esterului în amestecul brut obținut? Să se calculeze cantitatea de soluție NaOH 10% necesară neutralizării substanțelor acide dintr-un kilogram de amestec brut astfel obținut.

Scanned with OKEN Scanner

Rezolvare

1) 

Intră în reactor: a kmoli anhidridă și $2a \cdot 1{,}3 = 2{,}6a$ kmoli butanol. Pentru $\eta = 100\%$, rezultă: a kmoli ester, a kmoli H_2O și $0{,}6a$ kmoli butanol (excesul)

$$M_{C_4H_9OH} = 74; \qquad M_{H_2O} = 18$$

$$m_{C_4H_9OH} = 74 \cdot 0{,}6a = 44{,}4a \text{ kg}; \qquad m_{H_2O} = 18a \text{ kg}$$

$$m_{C_4H_9OH \text{ necesar antrenării apei}} = \frac{18a \cdot 62}{38} = 29{,}37a \text{ kg}.$$

Cum $29{,}37a < 44{,}4a$ kg, înseamnă că excesul de butanol luat în sinteză este suficient pentru antrenarea apei.

2) $M_{C_8H_4O_3} = 148; \quad M_{C_{16}H_{22}O_4} = 278; \quad n_{C_{16}H_{22}O_4} = \frac{1\,000}{278} \approx 3{,}597$ kmoli

$$m_{C_8H_4O_3/\text{tonă}} = 3{,}597 \cdot \frac{100}{96} \cdot 148 = 554{,}537 \text{ kg}$$

$$m_{C_4H_9OH/\text{tonă}} = 3{,}597 \cdot 2 \cdot 1{,}3 \cdot \frac{100}{96} \cdot 74 = 720{,}898 \text{ kg}$$

$$m_{C_4H_9OH \text{ antrenat}} = \frac{3{,}597 \cdot 18 \cdot 62}{38} = 105{,}638 \text{ kg}.$$

3) Final, masa va conține:

$554{,}537 \cdot 0{,}04 = 22{,}181$ kg anhidridă ftalică nereacționată

$720{,}898 - (3{,}597 \cdot 2 \cdot 74 + 105{,}638) = 82{,}904$ kg butanol

$554{,}537 \cdot 0{,}01 \approx 5{,}545$ kg H_2SO_4 catalizator

1 000 kg dibutilftalat

$$m_{\text{am. brut}} = 22{,}181 + 82{,}904 + 5{,}545 + 1\,000 = 1\,110{,}63 \text{ kg}$$

$$\%\, C_{16}H_{22}O_4 = \frac{1\,000}{1\,110{,}63} \cdot 100 = 90{,}039\ \%.$$

Anhidrida ftalică și acidul sulfuric din amestecul brut obținut consumă:

$$\left(\frac{22{,}181}{148} \cdot 2 + \frac{5{,}545}{98} \cdot 2\right) \cdot 40 = 16{,}516 \text{ kg NaOH}; \qquad m_{\text{sol.NaOH } 10\,\%} = 165{,}16 \text{ kg}.$$

Probleme propuse

1. Se fabrică dietilsulfat, cu un conținut de 3% sulfat acid de etil, prin acțiunea acidului sulfuric 98% H_2SO_4 asupra alcoolului etilic 95% C_2H_5OH. Considerînd conversia alcoolului totală, se cere: 1) Masa de alcool etilic necesară fabricării unei tone de dietilsulfat, dacă 2% din C_2H_5OH trece în eter. 2) Utilizînd în sinteză o masă dublă de acid sulfuric (98%) față de cea de alcool etilic (95%), să se stabilească ce concentrație va avea acidul sulfuric rămas după terminarea reacției și separarea esterilor rezultați.

Scanned with OKEN Scanner

2. La fabricarea nitratului de celuloză se utilizează amestec sulfonitric cu următoarea compoziție procentuală de masă: 25% HNO_3, 66,5% H_2SO_4, 8,5% H_2O. Știind că nitratul de celuloză conține 11,05% azot, se cere: 1) Numărul grupărilor hidroxil esterificate/unitate structurală. 2) Considerînd consumul acidului azotic total în procesul esterificării, să se calculeze cantitatea de amestec sulfonitric necesară esterificării unei tone de celuloză, în condițiile date. 3) Concentrația în H_2SO_4 a acidului rezidual (nu se ia în considerație nitratul de celuloză format).

3. Se prepară acetat de butil prin tratarea butanolului cu anhidridă acetică 96% $C_4H_6O_3$. Știind că impuritatea din anhidridă este acidul acetic, să se calculeze: 1) Cantitatea de anhidridă 96% $C_4H_6O_3$/tona de ester obținut, dacă și 75% din acidul acetic rezultat în reacție participă la esterificarea butanolului. 2) Masa apei existentă în amestecul rezultat.

4. Într-o instalație discontinuă se fabrică 834 kg dibutilftalat/șarjă, prin tratarea butanolului cu anhidridă ftalică. Se cere: 1) Care va trebui să fie raportul molar al reactanților, dacă se realizează o conversie totală a anhidridei, iar apa se elimină din reacție ca azeotrop cu un conținut de 62% butanol? 2) Randamentul de fabricare al dibutilftalatului, știind că se prelucrează 488,4 kg anhidridă ftalică/șarjă.

5. Se supun sulfatării 1 131 kg alcooli grași, monohidroxilici saturați (64,19% C_{16}+ +35,81% C_{18}), în vederea fabricării unui detergent. Se cere: 1) Masa de acid sulfuric 98% H_2SO_4 necesară transformării întregii cantități de alcooli în detergent, știind că H_2SO_4 se consumă pînă cînd ajunge la concentrația de 70% (nu se consideră și detergentul format). 2) Ce cantitate de $ClSO_3H$ este necesară esterificării aceleiași cantități de alcooli și volumul (c.n.) de HCl rezultat.

6. Pentru fabricarea propionatului de etil, se utilizează drept materii prime clorura de propionil și alcoolul etilic. Se cere: 1) Consumul de clorură de propionil (cu un conținut de 4% acid propionic)/kg de ester fabricat. 2) Considerînd că alcoolul se ia în raport stoechiometric față de clorura acidă, să se stabilească puritatea esterului rezultat (acidul clorhidric părăsește sistemul). 3) Ce cantitate de soluție NaOH 5% este necesară pentru îndepărtarea impurităților acide/kg de ester fabricat?

7. La fabricarea acetatului de vinil prin tratarea acidului acetic cu acetilenă, în prezența unui catalizator complex (Cl_3CCOOH, BF_3 și HgO) au loc reacțiile:

a) $CH{\equiv}CH + CH_3COOH \longrightarrow CH_2{=}CH{-}OCOCH_3$

b) $CH_2{=}CH{-}OCOCH_3 + CH_3COOH \longrightarrow CH_3{-}CH(OCOCH_3)_2$

Pentru diminuarea aportului reacției b) se utilizează o cantitate de opt ori mai mare de acetilenă decît cea stoechiometrică necesară în reacția a). Se cere: 1) Concentrația acetatului de vinil în amestecul brut rezultat, dacă randamentul raportat la acid este 87% iar conversia acidului 93%. 2) Volumul (c.n.) de acetilenă necesar și cel consumat/tona de acetat de vinil pur fabricat în condițiile date.

8. Se prepară acetat de etil prin tratarea alcoolului etilic anhidru cu cetenă. Se cere: 1) Considerînd randamentul de 98%, care va fi masa de ester fabricată/m^3 (c.n.) de cetenă? 2) Dacă în loc de C_2H_5OH anhidru se folosește alcool etilic cu 2% apă, ce substanță și în ce cantitate rezultă împreună cu esterul/m^3(c.n.) cetenă complet consumată?

9. La esterificarea discontinuă a acidului acetic cu alcool etilic se introduc în reactorul de sinteză 10 kmoli acid acetic și 30 kmoli etanol. Cunoscînd valoarea constantei de echilibru K_e=4, se cere: 1) Să se calculeze conversia acidului acetic în momentul stabilirii echilibrului. 2) Dacă din masa de reacție se distilă azeotropul cu compoziție: 83,2% acetat de etil, 9,0% alcool etilic și 7,8% apă pînă în momentul în care conversia acidului acetic devine 89%, să se stabilească masa de acetat de etil pur preparată. 3) Compoziția în kg a ameste-

Scanned with OKEN Scanner

culul lichid rămas în reactor după terminarea distilării azeotropului (nu se ia în considerație catalizatorul prezent).

10. O cantitate de 972 kg celuloză se supune esterificării cu anhidridă acetică. Se cere: 1) Masa de anhidridă acetică consumată la acilarea a x grupe OH/unitate structurală de celuloză. 2) Cu cîte procente crește masa celulozei printr-o astfel de esterificare.

4.12. ACILAREA

Acilarea aminelor sau a hidroxiderivaților este procesul de înlocuire a unui atom de hidrogen de la grupa funcțională (NH_2, OH) cu un rest acil (rest de oxiacid). Agenții de acilare frecvent utilizați sînt: acizii carboxilici inferiori, clorurile acide, anhidridele, esterii, cetena, fosgenul, clorura de cianuril etc. Condițiile reacției de acilare sînt dependente de reactivitatea partenerilor. În unele cazuri acilarea se efectuează numai pentru protejarea grupărilor amino sau hidroxi, în cazul desfășurării unei reacții în condiții energice (nitrare, clorurare, oxidare etc.) după care grupa acil se îndepărtează prin hidroliză. Uneori însă grupele amino și hidroxi acilate fac parte din structura moleculelor unor compuși ca: medicamente, coloranți, agenți optici de albire etc.

Probleme rezolvate

1. Se fabrică acetanilidă utilizînd ca materii prime anilina și acidul acetic 80% CH_3COOH, prin încălzire la 120°C, cu distilarea apei formate și a excesului de acid acetic. Știind că cei doi reactanți se utilizează în raportul molar $C_6H_5NH_2 : CH_3COOH = 1 : 2$, se cere: 1) Puritatea acetanilidei fabricate, dacă 1% din anilină se transformă în acetat de anilină. 2) Concentrația procentuală a soluției de acid acetic rezultată în urma distilării și condensării vaporilor de apă și acid acetic eliminați din vas.

Rezolvare

1) $C_6H_5NH_2 + CH_3COOH \longrightarrow C_6H_5NHCOCH_3 + H_2O$; $M_{C_6H_5NHCOCH_3} = 135$

$C_6H_5NH_2 + CH_3COOH \longrightarrow CH_3COO^-H_3\overset{+}{N}C_6H_5$; $M_{CH_3COO^-H_3\overset{+}{N}C_6H_5} = 153$

a kmoli anilină conduc la: $0{,}99a \cdot 135 = 133{,}65a$ kg acetanilidă și $0{,}01a \cdot 153 = 1{,}53a$ kg acetat de anilină; $m_{total} = 135{,}18a$ kg;

$$\% \text{ acetanilidă} = \frac{133{,}65a}{135{,}18a} \cdot 100 = 98{,}868$$

2) $M_{H_2O} = 18$; $M_{CH_3COOH} = 60$

m_{H_2O} din reacție $= 0{,}99a \cdot 18 = 17{,}82a$ kg;

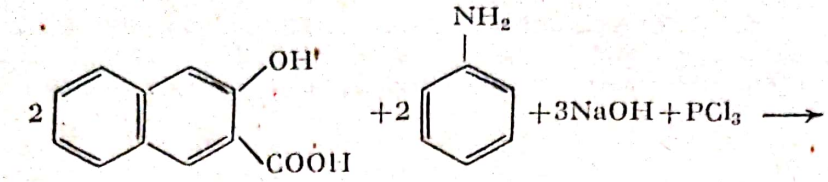
$$m_{H_2O} \text{ din acid} = \frac{2 \cdot 60 \cdot a \cdot 20}{80} = 30a; \quad m_{\text{total } H_2O} = 47{,}82a \text{ kg.}$$

$m_{CH_3COOH \text{ exces}} = 60a$; $m_{distilat} = 107{,}82a$ kg

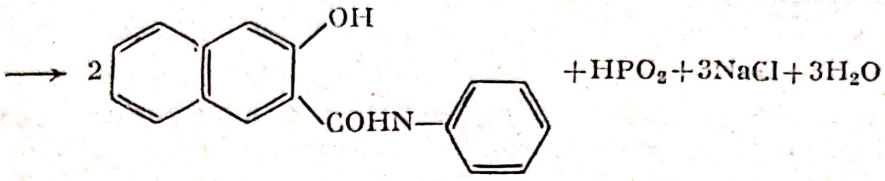
$$\% \ CH_3COOH = \frac{60a}{107{,}82a} \cdot 100 = 55{,}648$$

Scanned with OKEN Scanner

2. Se fabrică „naftol AS", anilida acidului 2-hidroxi-3-naftoic („acid BON"), conform următoarei reacții globale:



„Acid BON"

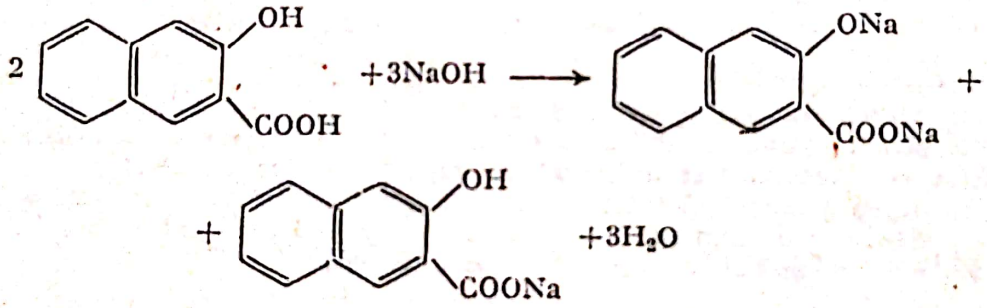


„Naftol AS"

Știind că în prima fază a procesului se prepară un amestec echimolar de sare monosodică și sare disodică a „acidului BON", se cere: 1) Cantitatea de soluție NaOH 40% care se consumă/kmol de „acid BON". 2) Dacă reacția are loc în mediu de clorbenzen, ce cantitate totală de apă trebuie antrenată cu clorbenzen, pentru a obține suspensie anhidră de săruri ale „acidului BON", dacă intră în reacție 1 kmol „acid BON"? 3) Consumul teoretic de PCl_3/kmol „acid BON". 4) Masa de „naftol AS" preparată/kmol „acid BON" dacă $\eta = 90\%$.

Rezolvare

1)



$$M_{NaOH}=40;\ m_{sol\cdot NaOH\ 40\ \%/kmol}=\frac{3}{2}\cdot 40\cdot\frac{100}{40}=150\ kg.$$

2) $$m_{H_2O/kmol}=\frac{150\cdot 60}{100}+\frac{3}{2}\cdot 18=117\ kg.$$

3) $$M_{PCl_3}=137{,}5;\ m_{PCl_3/kmol}=\frac{1}{2}\cdot 137{,}5=68{,}75\ kg.$$

4) $$M_{naftol}=263;\ m_{naftol/șarjă}=0{,}9\cdot 263=236{,}7\ kg.$$

3. Una din posibilitățile de preparare a benzoatului de fenil constă în tratarea fenoxidului de sodiu cu clorură de benzoil. Știind că fenoxidul de sodiu se prepară prin neutralizarea fenolului cu soluție NaOH 40%, se cere: 1) Concentrația procentuală a soluției de fenoxid de sodiu în apă. 2) Consumul de clorură de benzoil/kmol de fenol, știind că 10% din aceasta suferă reacție de hidroliză.

Rezolvare

1) $C_6H_5OH+NaOH \longrightarrow C_6H_5ONa+H_2O;\ M_{C_6H_5OH}=94;\ M_{NaOH}=40$

$C_6H_5ONa+C_6H_5COCl \longrightarrow C_6H_5OCOC_6H_5;\ M_{C_6H_5ONa}=116$

Scanned with OKEN Scanner

$$m_{sol.\,NaOH/kmol} = 1 \cdot 40 \cdot \frac{100}{40} = 100 \text{ kg}; \quad m_{sol} = 100 + 94 = 194 \text{ kg}.$$

$$m_{C_6H_5ONa} = 116; \quad \%\, C_6H_5ONa\ \frac{116}{194} \cdot 100 = 59{,}793$$

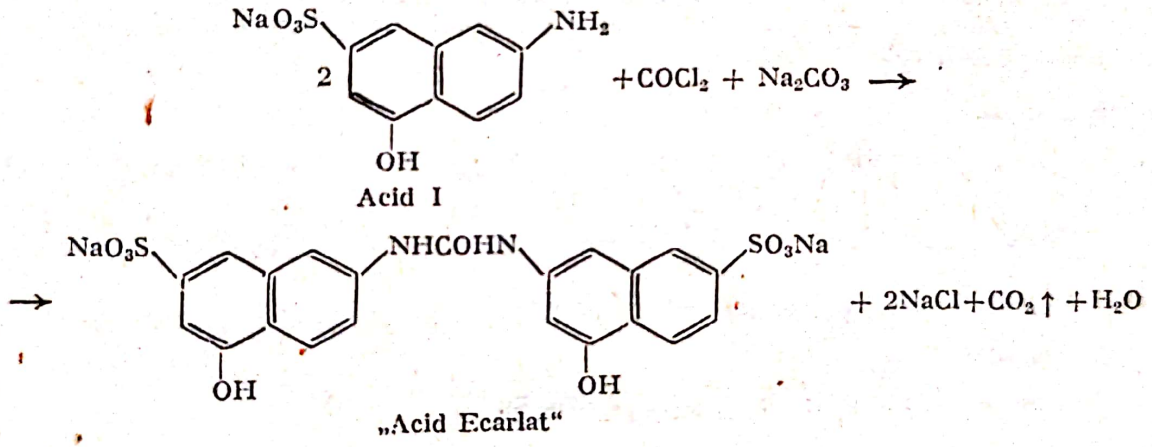
2) $M_{C_6H_5COCl} = 140{,}5$; $m_{C_6H_5COCl/kmol} = \frac{140{,}5 \cdot 100}{90} = 156{,}111$ kg.

Probleme propuse

1. La fabricarea acetanilidei prin încălzirea anilinei cu acid acetic glacial (100% CH_3COOH), apa de reacție se elimină din vas antrenînd acid acetic, în raport echimolecular. Se cere: 1) Să se determine cantitățile minime de materii prime de la care trebuie să se pornească, astfel încît final să rezulte 270 kg de acetanilidă. 2) Masa amestecului de apă și acid acetic antrenat din vas.

2. Se supun acilării printr-un proces discontinuu 372 kg anilină, utilizînd ca agent de acilare esterul etilic acetilacetic, în raport echimolecular. Reacția are loc în mediu de xilen la 140—145°C, fiind catalizată de trietanolamină. Se cere: 1) Cantitatea de ester acetilacetic 98% consumată/șarjă. 2) Masa de xilen necesară/șarjă, știind că în amestecul ternar anilină + ester acetilacetic + xilen, anterior începerii reacției, xilenul reprezintă 72,3%. 3) Masa alcoolului distilat pe parcursul desfășurării reacției, la o conversie de 80% a anilinei.

3. La fabricarea „acidului Ecarlat" are loc următoarea reacție:



„Acid Ecarlat"

Știind că se introduc în reacție 95,526 kg acid I, 15 kg Na_2CO_3, în mediu apos și că se barbotează 4,026 kg fosgen/oră, se cere: 1) În cît timp se introduce în reactor cantitatea stoechiometrică necesară de fosgen. 2) Ce cantitate de Na_2CO_3 mai trebuie adăugată pe parcursul reacției pentru neutralizarea totală a acidului clorhidric format, dacă $\eta_{acilare} = 93\%$? 3) Cantitatea de „acid Ecarlat" fabricată/șarjă.

4. 1,5-Dibenzoilaminoantrachinona, colorant de cadă, se fabrică prin acilarea 1,5-diaminoantrachinonei cu clorură de benzoil, în prezența nitrobenzenului ca solvent, la 140°C. Se cere: 1) Puritatea dibenzoilderivatului după distilarea solventului, dacă 2% din diaminoantrachinonă rămîne neacilată. 2) Volumul (c.n.) de HCl format/kg de 1,5-dibenzoilaminoantrachinonă rezultată.

5. La fabricarea acetilsalicilatului de metil se utilizează drept materii prime salicilatul de metil și anhidrida acetică, reacția avînd loc în prezența acidului sulfuric drept catalizator. Se cere: 1) Raportul molar al reactanților, știind că în sinteză se introduc mase egale ale celor doi parteneri de reacție. 2) Randamentul reacției, dacă din proces rezultă 189 kg acetilsalicilat de metil/kmol salicilat de metil introdus în vas și cantitatea de acid acetic formată.

Scanned with OKEN Scanner

$$m_{sol.NaOH/kmol} = 1 \cdot 40 \cdot \frac{100}{40} = 100 \text{ kg}; \quad m_{sol} = 100 + 94 = 194 \text{ kg}.$$

$$m_{C_6H_5ONa} = 116; \quad \% \; C_6H_5ONa \; \frac{116}{194} \cdot 100 = 59{,}793$$

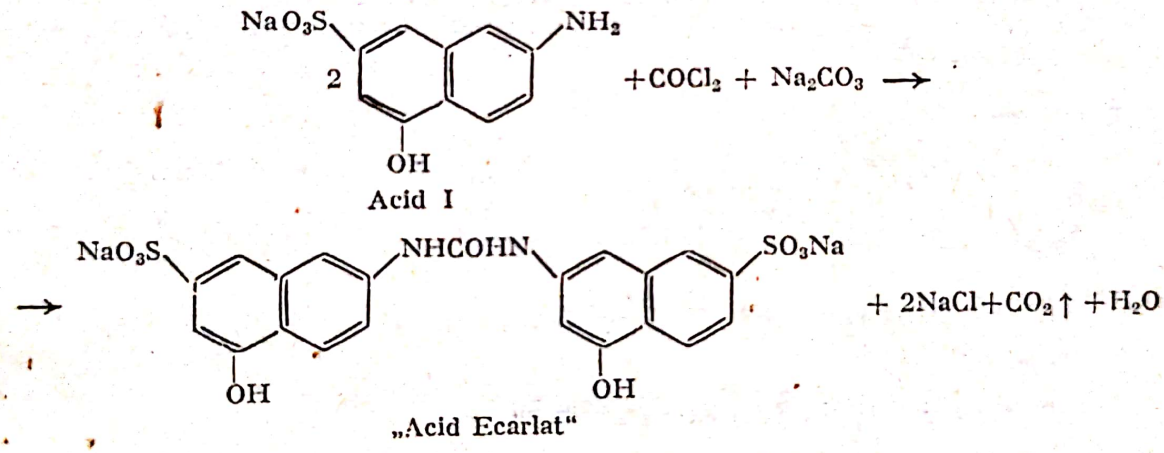
2) $M_{C_6H_5COCl} = 140{,}5; \quad m_{C_6H_5COCl/kmol} = \frac{140{,}5 \cdot 100}{90} = 156{,}111$ kg.

Probleme propuse

1. La fabricarea acetanilidei prin încălzirea anilinei cu acid acetic glacial (100% CH_3COOH), apa de reacție se elimină din vas antrenînd acid acetic, în raport echimolecular. Se cere: 1) Să se determine cantitățile minime de materii prime de la care trebuie să se pornească, astfel încît final să rezulte 270 kg de acetanilidă. 2) Masa amestecului de apă și acid acetic antrenat din vas.

2. Se supun acilării printr-un proces discontinuu 372 kg anilină, utilizînd ca agent de acilare esterul etilic acetilacetic, în raport echimolecular. Reacția are loc în mediu de xilen la 140—145°C, fiind catalizată de trietanolamină. Se cere: 1) Cantitatea de ester acetilacetic 98% consumată/șarjă. 2) Masa de xilen necesară/șarjă, știind că în amestecul ternar anilină + ester acetilacetic + xilen, anterior începerii reacției, xilenul reprezintă 72,3%. 3) Masa alcoolului distilat pe parcursul desfășurării reacției, la o conversie de 80% a anilinei.

3. La fabricarea „acidului Ecarlat" are loc următoarea reacție:



„Acid Ecarlat"

Știind că se introduc în reacție 95,526 kg acid I, 15 kg Na_2CO_3, în mediu apos și că se barbotează 4,026 kg fosgen/oră, se cere: 1) În cît timp se introduce în reactor cantitatea stoechiometrică necesară de fosgen. 2) Ce cantitate de Na_2CO_3 mai trebuie adăugată pe parcursul reacției pentru neutralizarea totală a acidului clorhidric format, dacă $\eta_{acilare} = 93\%$? 3) Cantitatea de „acid Ecarlat" fabricată/șarjă.

4. 1,5-Dibenzoilaminoantrachinona, colorant de cadă, se fabrică prin acilarea 1,5-diaminoantrachinonei cu clorură de benzoil, în prezența nitrobenzenului ca solvent, la 140°C. Se cere: 1) Puritatea dibenzoilderivatului după distilarea solventului, dacă 2% din diaminoantrachinonă rămîne neacilată. 2) Volumul (c.n.) de HCl format/kg de 1,5-dibenzoilaminoantrachinonă rezultată.

5. La fabricarea acetilsalicilatului de metil se utilizează drept materii prime salicilatul de metil și anhidrida acetică, reacția avînd loc în prezența acidului sulfuric drept catalizator. Se cere: 1) Raportul molar al reactanților, știind că la sinteză se introduc mase egale ale celor doi parteneri de reacție. 2) Randamentul reacției, dacă din proces rezultă 189 kg acetilsalicilat de metil/kmol salicilat de metil introdus în vas și cantitatea de acid acetic formată.

Scanned with OKEN Scanner

4.13. HIDROLIZA ȘI HIDRATAREA

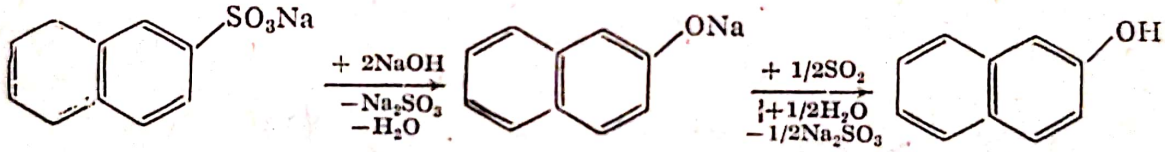
Hidroliza reprezintă procesul de scindare în două componente a moleculei unui compus, cu participarea apei, din care una primește hidrogenul iar cealaltă hidroxilul de la molecula de apă. Dintre procesele de hidroliză cu aplicații industriale se remarcă: hidroliza arilsulfonaților în mediu alcalin (topire alcalină sau fuziune alcalină), hidroliza derivaților halogenați, hidroliza esterilor, hidroliza aminelor etc. Condițiile tehnologice de realizare diferă de la caz la caz, depinzînd mai ales de reactivitatea compusului organic supus hidrolizei.

Hidratarea este procesul fundamental de adiție a apei la moleculele compușilor nesaturați: alchine, alchene și derivați ai acestora. Reacția are loc de obicei în prezența catalizatorilor acizi, uneori și a sărurilor de mercur, în condiții de temperatură și presiune corespunzătoare.

Probleme rezolvate

1. Se prepară prin fuziune alcalină la 320°C, pornind de la 2-naftalinsulfonat de sodiu, 720 kg 2-naftol/șarjă. Știind că se utilizează un exces de 12,5% NaOH față de cantitatea stoechiometrică necesară și că 2-naftalinsulfonatul de sodiu se introduce în fabricație ca pastă cu o umiditate de 10%, se cere: 1) Concentrația procentuală de masă a amestecului supus reacției. 2) Știind că randamentul chimic de fabricație este 80%, să se calculeze cantitățile de 2-naftalinsulfonat de sodiu (pastă) și hidroxid de sodiu necesare/șarjă. 3) Masa Na_2SO_3 rezultată ca deșeu/șarjă.

Rezolvare

1) 

$M_{C_{10}H_8O} = 144$; $M_{C_{10}H_7SO_3Na} = 230$; $M_{NaOH} = 40$

Se consideră:

a kmoli $C_{10}H_7SO_3Na$; $m_{C_{10}H_7SO_3Na} = 230a$ kg

$2a \cdot 1{,}125 = 2{,}25a$ kmoli NaOH; $m_{NaOH} = 40 \cdot 2{,}25a = 90a$ kg

$$m_{H_2O} = \frac{230a \cdot 10}{90} = 25{,}555a \text{ kg}; \quad m_{total} = 345{,}555a \text{ kg}$$

$$\%_{C_{10}H_7SO_3Na} = \frac{230a}{345{,}555a} \cdot 100 = 66{,}560; \quad \%_{NaOH} = \frac{90a}{345{,}555a} \cdot 100 = 26{,}045$$

$$\%\ H_2O = \frac{25{,}555a}{345{,}555a} \cdot 100 = 7{,}395$$

2) $$n_{C_{10}H_8O/\text{șarjă}} = \frac{720}{144} = 5 \text{ kmoli}; \quad n_{C_{10}H_7SO_3Na/\text{șarjă}} = \frac{5 \cdot 100}{80} = 6{,}25 \text{ kmoli}$$

$m_{C_{10}H_7SO_3Na/\text{șarjă}} = 6{,}25 \cdot 230 = 1\,437{,}5$ kg

$$m_{C_{10}H_7SO_3Na\ 90\%/\text{șarjă}} = \frac{1\,437{,}5 \cdot 100}{90} = 1\,597{,}222 \text{ kg}$$

Scanned with OKEN Scanner

$n_{NaOH/şarjă} = 6{,}25 \cdot 2 \cdot 1{,}125 = 14{,}0625$ kmoli

$m_{NaOH/şarjă} = 14{,}0625 \cdot 40 = 562{,}5$ kg

3) $M_{Na_2SO_3} = 126$; $m_{Na_2SO_3/şarjă} = 5 \cdot 126 = 630$ kg

2. Hidroliza grăsimilor printr-un procedeu discontinuu are loc la 240°C şi 45 at. În prima fază se realizează o conversie de 80% a grăsimii. Apele glicerinoase rezultate conţin 8% glicerină. Se cere: 1) Raportul molar grăsime : apă, utilizat în sinteză. 2) Considerînd că în prima etapă se ajunge la echilibru, să se calculeze constanta de echilibru a reacţiei de hidroliză. 3) În faza a doua a reacţiei de hidroliză se înlocuiesc apele glicerinoase cu apă proaspătă. Ştiind că se utilizează aceeaşi cantitate de apă ca şi în prima fază şi că se atinge o conversie de 96% a restului de grăsime, să se calculeze concentraţia apelor glicerinoase rezultate în faza a doua de hidroliză.

Rezolvare

1) $CH_2—O—COR$ / $CH—O—COR$ / $CH—O—COR$ $+3H_2O$ → $CH_2—OH$ / $CH—OH$ $+3RCOOH$ / $CH_2—OH$

Se consideră:
Iniţial: x moli grăsime; y moli apă

Final: $3a$ moli RCOOH (format); a moli glicerină (formată); $x—a$ moli grăsime (netransformată); $y—3a$ moli apă (rămasă)

$M_{C_3H_8O_3} = 92$; $M_{H_2O} = 18$; $m_{C_3H_8O_3} = 92a$ kg; $m_{H_2O} = (y-3a) \cdot 18$ kg

$m_{total} = 38a + 18y$. Deci: $\frac{92a}{38a+18y} = 0{,}08$ şi $\frac{a}{x} = 0{,}8$. Rezolvînd, rezultă:

$x = 1{,}25a$ şi $y = 61{,}777a$; $x : y = 1{,}25 : 61{,}777 = 1 : 49{,}421 \approx 1 : 50$

2) $K_c = \frac{a(3a)^3}{(x—a)(y—3a)^3} = \frac{27a^4}{0{,}25a \cdot 2{,}03 \cdot 10^5 a^3} = 5{,}32 \cdot 10^{-4}$

3) Iniţial (la faza a doua): $0{,}25a$ moli grăsime (netransformată); $61{,}777a$ moli apă

Final: $0{,}24a$ moli glicerină (formată); $3 \cdot 0{,}24a = 0{,}72a$ moli RCOOH (format); $0{,}01a$ moli grăsime (netransformată); $61{,}777a—3 \cdot 0{,}24a = 61{,}057a$ moli apă (rămasă)

$$\% C_3H_8O_3 = \frac{0{,}24a}{0{,}24a + 61{,}057a} \cdot 100 = 0{,}391$$

3. La fabricarea fenolului prin hidroliza alcalină a clorbenzenului la 360°C şi 250 at (cupru catalizator) se lucrează în raportul molar $NaOH : C_6H_5Cl = 2{,}2 : 1$. Ştiind că hidroxidul de sodiu se introduce în sinteză ca soluţie 15%, se cere: 1) Cantitatea de soluţie NaOH 40% necesară obţinerii soluţiei NaOH 15%/tona de clorbenzen introdusă în reactor. 2) Raportul molar $C_6H_5Cl : H_2O$ în amestecul supus reacţiei. 3) Dacă numai 90% din clorbenzen se converteşte în fenol, restul transformîndu-se în difenileter, să se calculeze cantitatea de difenileter formată/tona de clorbenzen introdusă în reactor.

Scanned with OKEN Scanner

Rezolvare

1) $C_6H_5Cl + 2\,NaOH \xrightarrow[-H_2O]{-NaCl} C_6H_5ONa \xrightarrow[-1/2\,Na_2CO_3]{+1/2\,CO_2;\ +1/2\,H_2O} C_6H_5OH$

$$M_{C_6H_5Cl}=112{,}5; \quad n_{C_6H_5Cl/tonă}=\frac{1\,000}{112{,}5}=8{,}888 \text{ kmoli}$$

$$n_{NaOH/tonă}=8{,}888\cdot 2{,}2=19{,}5536 \text{ kmoli}; \quad M_{NaOH}=40$$

$$m_{sol.\ NaOH\ 40\%/tonă}=\frac{19{,}5536\cdot 40\cdot 100}{40}=1\,955{,}36 \text{ kg.}$$

2) $\frac{15}{40}:\frac{85}{18}=2{,}2:x$. De unde $x=27{,}7$, dec $n_{C_6H_5Cl}:n_{H_2O}=1:27{,}7$

3) $C_6H_5Cl + 2\,NaOH \xrightarrow[-H_2O]{-NaCl} C_6H_5ONa \xrightarrow[-NaCl]{+ClC_6H_5} C_6H_5OC_6H_5$

$M_{(C_6H_5)_2O}=170$; Din 1 000 kg clorbenzen, 10 kg se convertesc în difenileter;

2 mol clorbenzen . . . . . 1 mol $C_6H_5OC_6H_5$

Deci, $m_{(C_6H_5)_2O}=\frac{10}{112{,}5}\cdot\frac{1}{2}\cdot 170=7{,}555$ kg.

4. Se fabrică acetaldehidă prin hidratarea acetilenei într-o instalaţie continuă, în prezenţa unui catalizator de sulfat de mercur şi sulfat feric, utilizînd soluţie H_2SO_4 20%, cu o conversie de 40% a acetilenei. Se cere: 1) Cantitatea de acetaldehidă fabricată/m^3 (c.n.) de acetilenă, la o singură trecere a acesteia prin reactorul de sinteză. 2) Compoziţia în procente volumetrice a gazelor care părăsesc reactorul de sinteză, ştiind că ele conţin acetaldehida formată, acetilena nereacţionată şi 16% apă antrenată din masă.

Rezolvare

1) $CH\equiv CH \xrightarrow{+H_2O} [CH_2=CH-OH] \longrightarrow CH_3CHO$; $M_{CH_3CHO}=44$

$$n_{C_2H_2/m^3}=\frac{1\,000}{22{,}4}=44{,}642 \text{ moli}; \quad m_{CH_3CHO/m^3}=44{,}642\cdot 0{,}4\cdot 44=785{,}699 \text{ g}$$

2) La o singură trecere a 1 000 l (c.n.) $CH\equiv CH$, părăsesc reactorul:

$$\begin{cases} 400 \text{ l } CH_3CHO \\ 600 \text{ l } C_2H_2 \\ x \text{ l } H_2O \text{ (vapori)} \end{cases} \qquad \frac{x}{1\,000+x}=0{,}16 \quad x=190{,}476 \text{ l}$$

$V_{total}=1\,190{,}476$ l

$$\%\ C_2H_2=\frac{600}{1\,190{,}476}\cdot 100=50{,}4$$

$$\%\ CH_3CHO=\frac{400}{1\,190{,}476}\cdot 100=33{,}6$$

$$\%\ H_2O \text{ (vapori)}=\frac{190{,}476}{1\,190{,}476}\cdot 100=16.$$

5. Se prepară x kmoli alcool izopropilic prin absorbţia propenei în acid sulfuric 75% H_2SO_4. Izopropilsulfaţii formaţi se hidrolizează apoi în soluţie de H_2SO_4 40%. Ştiind că în timpul procesului diizopropilsulfatul şi sulfatul acid de izopropil se formează în raport molar

Scanned with OKEN Scanner

de 1 : 1, se cere: 1) Ce cantitate de acid sulfuric 75% H_2SO_4 este necesară pentru ca la sfîrșitul absorbției propenei concentrația acidului să devină 40% H_2SO_4 (se consideră doar H_2SO_4 și H_2O): 2) Masa azeotropului *i*-propanol-apă, cu un conținut de 88% *i*-propanol, distilat după hidroliză.

Rezolvare

1) $C_3H_6 \xrightarrow{+H_2SO_4} C_3H_7OSO_3H \xrightarrow[-H_2SO_4]{+H_2O} C_3H_7OH$; $n_{C_3H_7OSO_3H} = \frac{x}{3}$ kmoli

$2\,C_3H_6 \xrightarrow{+H_2SO_4} (C_3H_7)_2SO_4 \xrightarrow[-H_2SO_4]{+2H_2O} 2\,C_3H_7OH$; $n_{(C_3H_7)_2SO_4} = \frac{x}{3}$ kmoli

$m_{H_2SO_4\ consumat} = \frac{2x}{3} \cdot 98 = 65{,}333x$ kg; Fie t kg masa de H_2SO_4 75% necesară; atunci

$\frac{0{,}75t - 65{,}333x}{t - 65{,}333x} = 0{,}4$. Rezultă: $t \approx 112x$ kg acid sulfuric 75% H_2SO_4

2) $M_{C_3H_7OH} = 60$

$$m_{azeotrop} = x \cdot 60 \cdot \frac{100}{88} = 68{,}18x \text{ kg.}$$

Probleme propuse

1. Se prepară 2-naftol în instalația discontinuă prezentată în fig. 4.14, prelucrîndu-se 1 022 kg pastă de 2-naftalinsulfonat de sodiu, cu umiditate de 10%.

Se cere: 1) Știind că se consumă 360 kg NaOH/șarjă, să se stabilească raportul molar NaOH : 2-naftalinsulfonat de sodiu luat în fabricație. 2) Dacă din sinteză rezultă 465 kg 2-naftol, să se calculeze randamentul reacției. 3) Care va fi cantitatea de apă peste care trebuie turnată masa de reacție în vasul de stingere 4, pentru a se atinge o concentrație de 28% 2-naftolat de sodiu în masă? 4) Volumul (c.n.) de SO_2 consumat pentru transformarea 2-naftolatului de sodiu în 2-naftol, în vasul de acidulare 6 (rezultă sulfit de sodiu).

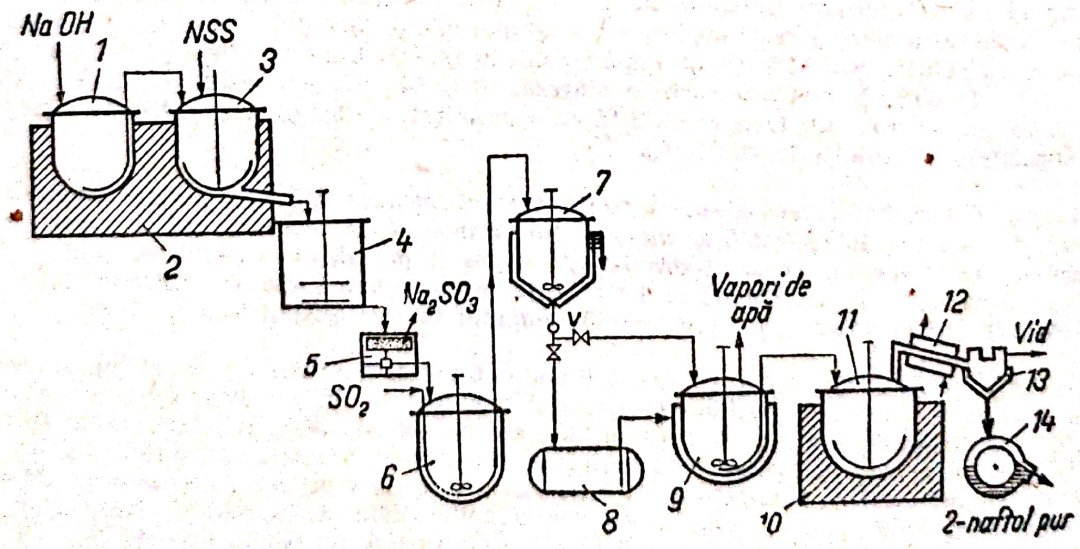


Fig. 4.14. Instalație de fabricare a 2-naftolului:
1 — vas pentru topire NaOH; *2* — cuptor; *3* — vas pentru fuziune; *4* — vas „stingător"; *5* — centrifugă; *6* — vas de acidulare; *7* — vas separator; *8* — rezervor pentru soluție de Na_2SO_3; *9* — vas pentru uscarea 2-naftolului brut; *10* — cuptor; *11* — blaz de distilare; *12* — refrigerent; *13* — vas de recepție a 2-naftolului; *14* — solzificator; *NSS* — 2-naftalinsulfonat de sodiu.

Scanned with OKEN Scanner

2. La fuziunea alcalină a 1,3-benzendisulfonatului de sodiu rezultă rezorcinat disodic, care prin tratare cu acid sulfuric 94% H_2SO_4 trece în rezorcină. Randamentul global de fabricație este de 65%. Se cere: 1) Cantitatea necesară de 1,3-benzendisulfonat de sodiu/tona de rezorcină fabricată. 2) Știind că se utilizează un exces de 100% NaOH față de cantitatea stoechiometrică, să se calculeze cantitatea necesară de NaOH/tona de rezorcină fabricată. 3) Masa de acid sulfuric 94% H_2SO_4 consumată pentru transformarea rezorcinatului disodic în rezorcină/tona de rezorcină fabricată.

3. Fuziunea alcalină a sării trisodice a acidului 1-amino-3, 6, 8-naftalintrisulfonic (Acid T), pentru obținerea acidului 1-amino-8-naftol-3, 6-disulfonic (Acid H), se efectuează cu o soluție NaOH 24%, luată în exces de 50% față de cantitatea stoechiometrică necesară, la 180°C și 6,5 at. Știind că în timpul procesului 3% din acidul T trece în acid 1,8-dihidroxinaftalin-3,6-disulfonic (Acid cromotropic), se cere: 1) Masa soluției de NaOH 24% necesară și cea consumată/tona de acid H fabricată, dacă randamentul de obținere a acestuia este de 55%. 2) Volumul (c.n.) amoniacului rezultat din reacția de formare a acidului cromotropic, la prelucrarea unei tone de pastă de sare trisodică a acidului T, care are o umiditate de 18%.

4. 2-Hidroxiantrachinona se prepară prin acțiunea unei suspensii de hidroxid de calciu, la 180°C și 15 at, asupra sării de sodiu a acidului antrachinon-2-sulfonic. Știind că 1% din 2-antrachinonsulfonatul de sodiu suferă o fuziune alcalină oxidativă transformîndu-se în „alizarină (1, 2-dihidroxiantrachinonă), se cere: 1) Puritatea 2-hidroxiantrachinonei fabricate, considerînd că se păstrează raportul între cei doi compuși rezultați, în produsul brut obținut. 2) Dacă sinteza are loc în prezența clorurii de magneziu, formarea alizarinei este practic neglijabilă. Să se stabilească raportul molar 2-antrachinonsulfonat de sodiu : $MgCl_2$ care trebuie utilizat.

5. Se supun fuziunii alcaline oxidante 5 kmoli de 2-antrachinonsulfonat de sodiu/șarjă în vederea fabricării alizarinei (1, 2-dihidroxiantrachinonei), la 200°C și 10 at, utilizînd o soluție de NaOH 40%. Se cere: 1) Cantitatea teoretică de $KClO_3$ care trebuie utilizată în fabricație/șarjă. 2) Cantitatea de soluție NaOH 40% necesară/șarjă, știind că se lucrează cu un raport molar 2-antrachinonsulfonat de sodiu : NaOH=1 : 5. 3) Ce cantitate de alizarină se pierde pe șarjă ca alizarinat de calciu insolubil, dacă pentru stingerea topiturii se utilizează 1 000 kg apă conținînd x mg ioni Ca^{2+}/l (ρ=1 kg/l).

6. La fabricarea fenolului prin fuziunea alcalină a benzensulfonatului de sodiu se utilizează un exces de hidroxid de sodiu de 50% față de cantitatea stoechiometrică necesară. Se cere: 1) Raportul molar al reactanților. 2) Dacă hidroxidul de sodiu se introduce în reactorul de fuziune ca soluție NaOH 50%, cîtă apă trebuie evaporată/tona de soluție pentru a se atinge concentrația de 85% NaOH necesară în sinteză. 3) Știind că benzensulfonatul de sodiu se adaugă apoi în reactor sub formă de pastă cu o umiditate de 35%, să se calculeze cîtă pastă se consumă/tona de soluție NaOH 50%.

7. Într-o instalație discontinuă se supun fuziunii alcaline 975 kg 3-aminobenzensulfonat de sodiu, în vederea fabricării 3-aminofenolului. Știind că se lucrează cu un raport molar 3-aminobenzensulfonat de sodiu : hidroxizi (de sodiu și potasiu) = 1 : 4,25, se cere: 1) Care sînt cantitățile necesare de NaOH și KOH/șarjă, dacă în fabricație se utilizează un raport molar NaOH : KOH=1 : 3? 2) Masa 3-aminofenolului fabricat/șarjă, dacă η=70%.

8. La fabricarea „acidului γ“ (Acid 2-amino-8-naftol-6-sulfonic) prin fuziunea alcalină a sării dipotasice a „acidului amino G“ (Acidul 2-aminonaftalin-6, 8-disulfonic), procesul are loc la 200°C utilizînd ca agent de fuziune hidroxid de potasiu 56% KOH, în exces de 50% față de cantitatea teoretic necesară. Știind că se prelucrează 6 kmoli sare disodică a acidului amino G, ca pastă cu o umiditate de 12%/șarjă, se cere: 1) Cantitatea necesară de hidroxid de potasiu 56% KOH/șarjă. 2) Dacă conversia acidului amino G în acid γ este de 80%, să se calculeze cantitatea de KOH consumat pentru aceasta și masa K_2SO_3 format.

9. Apele glicerinoase provenite de la hidroliza grăsimilor, după recirculare, conțin 11% glicerină. Să se calculeze: 1) Cantitatea de glicerină 100% fabricată/tona de ape glicerinoase, dacă izolarea are loc cu η=98%. 2) Admițînd o conversie de 99% a grăsimii, din cîți kmoli grăsime se obține o tonă de glicerină 100%?

Scanned with OKEN Scanner

10. Prin destinderea apelor glicerinoase (rezultate la hidroliza grăsimilor) cu un conținut de 11% glicerină, de la 250°C și 45 at la 20°C și 1 at, concentrația lor devine 20% ca urmare a evaporării unei părți din apă. Se cere: 1) Cantitatea de apă evaporată/tona de soluție 20% glicerină rezultată. 2) Raportul molar grăsime : apă în amestecul inițial introdus la hidroliză, considerînd că aceasta a avut loc total.

11. Se fabrică prin hidroliza continuă a clorurii de alil, la 150°C și 15 at, 116 kg alcool alilic/h, utilizînd o soluție NaOH 3,5%. Se cere: 1) Considerînd că se utilizează un exces de 1% NaOH față de cantitatea stoechiometrică, să se stabilească cantitatea necesară de soluție NaOH 3,5%/h. 2) Să se exprime concentrația procentuală a masei după hidroliză, la o conversie de 100% a clorurii de alil.

12. La hidroliza clorurii de amil tehnice, rezultă un amestec de alcooli care conține 30% 1-pentanol, 30% 2-pentanol și 40% 3-pentanol. Se cere: 1) Raportul molar al clorurilor de amil pure în clorura de amil tehnică. 2) Consumul de clorură de amil tehnică/tona de 1-pentanol, dacă randamentul de obținere a acestuia este de 98%.

13. La fabricarea fenolului prin procedeul regenerativ Raschig au loc următoarele reacții:

$$C_6H_6 + HCl + \frac{1}{2}O_2\,(aer) \longrightarrow C_6H_5Cl + H_2O$$

$$C_6H_5Cl + H_2O \longrightarrow C_6H_5OH + HCl$$

În etapa de clorurare catalitică a benzenului, pe un catalizator de Cu depus pe Al_2O_3, se lucrează cu un raport echimolar C_6H_6 : HCl și un exces de 25% O_2. În etapa de hidroliză, pe catalizator de fosfați metalici, se lucrează cu un raport molar $C_6H_5Cl : H_2O = 1 : 75$. Se cere: 1) Considerînd randamentul primei etape de 100%, iar al celei de a 2-a de 78%, să se calculeze consumul de benzen, aer, HCl și H_2O/tona de fenol fabricată, știind că randamentul de recirculare al acidului clorhidric este de 96%. 2) Masa de clorbenzen neconvertit în fenol/tona de fenol fabricată.

14. Se supun hidratării, în vederea fabricării acetaldehidei, x m³ (c.n.) acetilenă/h, în instalația continuă prezentată în fig. 4.15:

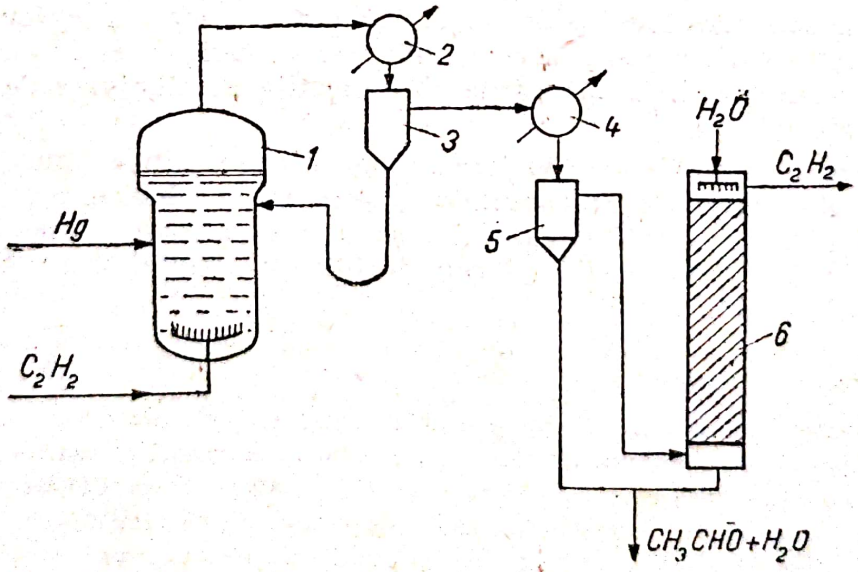


Fig. 4.15. Schema simplificată a instalației de fabricare a acetaldehidei prin hidratarea acetilenei;
1 — reactor de sinteză; *2* — condensator; *3* — separator de mercur; *4* — condensator; *5* — separator; *6* — coloană de spălare.

Scanned with OKEN Scanner

Absorbția acetilenei are loc într-o soluție H_2SO_4 20%, în reactorul 1, cu o conversie de 40%. Se cere: 1) Cantitatea de apă care trebuie adăugată/h în reactorul 1. 2) Masa apei care trebuie introdusă/h în coloana 6, știind că gazele care intră în coloană conțin 16% apă (vapori) și că la bază rezultă o soluție cu un conținut de 10% acetaldehidă. 3) Dacă randamentul global de fabricație este de 93%, să se calculeze cantitatea necesară de acetilenă, în m^3 (c.n.)/tona de acetaldehidă.

15. La fabricarea acetaldehidei din etenă au loc reacțiile:

a) $CH_2=CH_2+2CuCl_2+H_2O \xrightarrow{PdCl_2} CH_3CHO+2HCl+2\,CuCl$

b) $2CuCl+2HCl+\frac{1}{2}O_2 \longrightarrow 2CuCl_2+H_2O$

Știind că se utilizează etenă cu o puritate de 99,4% și oxigen cu o puritate de 99%, se cere: 1) Consumul efectiv de reactanți bruți, în m^3 (c.n.)/tona de acetaldehidă fabricată. 2) Raportul molar etenă : oxigen în amestecul introdus în reactorul de sinteză, dacă se cunoaște raportul volumetric impuritate etenă : impuritate oxigen = 1 : 1,7.

16. În vederea fabricării alcoolului etilic prin hidratarea etenei la 300°C și 70 atm, în prezența acidului fosforic drept catalizator (pe suport de Al_2O_3), se utilizează etenă cu o puritate de 97% și apă, în raport molar de 1 : 95. Știind că etena suferă o conversie de 96% și că 1% din etena reacționată conduce la dietil eter, se cere: 1) Masa apei introdusă în reactor/m^3 (c.n.) de etenă. 2) Masa apei reacționată/m^3 (c.n.) etenă. 3) Masa alcoolului etilic 98% C_2H_5OH/m^3 (c.n.) de etenă.

4.14. CONDENSAREA

Condensarea constituie procesul de formare a unor noi legături chimice carbon-carbon, carbon-azot, carbon-sulf, carbon-oxigen etc., cu sau fără formare de cicluri noi. Condensările sînt însoțite de eliminare de apă, acid clorhidric, alcooli etc.

În această categorie sînt incluse de obicei următoarele tipuri de reacții: condensări ale compușilor carbonilici cu derivați metilenici, reacții de condensare ale nitrozoderivaților cu amine și în general toate procesele de obținere a derivaților heterociclici în care închiderea ciclului se realizează prin reacții de eliminare.

Probleme rezolvate

1. Se tratează în sistem continuu acetaldehidă cu o soluție de hidroxid de potasiu 10% KOH, la temperatura de maximum 20°C. Are loc obținerea aldolului cu randament de 50%. Masa de reacție se neutralizează cu acid fosforic 80% H_3PO_4, cînd rezultă un amestec echimolecular de fosfat mono și biacid de potasiu, care se separă prin centrifugare. Acetaldehida nereacționată se recuperează din filtrat prin distilare și se recirculă, amestecul rămas avînd compoziția în procente de masă: 75% aldol, 5% acetaldehidă, 1% aldehidă crotonică și restul apă. În vederea obținerii aldehidei crotonice, se tratează acest amestec cu agenți de deshidratare, la temperatură (de exemplu acetat de sodiu anhidru, la 95—120°C) și se izo-

Scanned with OKEN Scanner

leazã apoi aldehida prin distilare ca azeotrop cu apa. Randamentul în aldehidă crotonică este de 93%, restul rămînînd în blazul de distilare. Ştiind că instalaţia produce x kmoli aldehidă crotonică/h, să se determine cantităţile de aldol şi aldehidă crotonică existente în amestecul format după prima fază (obţinerea aldolului) şi consumurile/h de reactanţi, cunoscînd că iniţial raportul molar $CH_3CHO : KOH = 10 : 1$.

Rezolvare

$$CH_3CH{=}O + CH_3CHO \longrightarrow CH_3CH\begin{matrix}OH\\ \diagdown\\ \diagup\\ CH_3CHO\end{matrix} \xrightarrow{-H_2O} CH_3CH{=}CHCHO$$

$$2KOH + H_3PO_4 \longrightarrow K_2HPO_4 + 2H_2O;\quad KOH + H_3PO_4 \longrightarrow KH_2PO_4 + H_2O$$

$$M_{C_2H_4O} = 44;\quad M_{C_4H_8O_2} = 88;\quad M_{C_4H_6O} = 70;\quad M_{H_3PO_4} = 98;\quad M_{KOH} = 56.$$

Ţinînd seamă de randament, ar trebui să se obţină $\frac{100x}{93}$ kmoli aldehidă crotonică; o parte din aceştia provin prin deshidratarea aldolului, iar restul este aldehida crotonică formată în prima fază.

Fie y= kmoli aldol şi z= kmoli aldehidă crotonică.

$$\begin{cases} y + z = \dfrac{100x}{93} \\ \dfrac{88y}{70z} = \dfrac{75}{1} \end{cases}$$

De unde

$$y = 1{,}057x \xrightarrow{\cdot 88} 93{,}06x \text{ kg aldol}$$

$$z = 0{,}0177x \xrightarrow{\cdot 70} 1{,}239x \text{ kg aldehidă crotonică}$$

$$m_{CH_3CHO/h} = (1{,}0575x + 0{,}0177x) \cdot 2 \cdot \frac{100}{50} \cdot 44 + 93{,}06x \cdot \frac{5}{75} = 195{,}439x \text{ kg}$$

$$m_{\text{sol. KOH 10\%}} = \frac{195{,}439x}{44} \cdot \frac{1}{10} \cdot 56 \cdot \frac{100}{10} = 248{,}740x \text{ kg}.$$

$$m_{\text{ac. fosforic 80\% } H_3PO_4} = \frac{248{,}740 \cdot 10x}{100 \cdot 56} \cdot \frac{2}{3} \cdot 98 \cdot \frac{100}{80} = 36{,}275x \text{ kg}$$

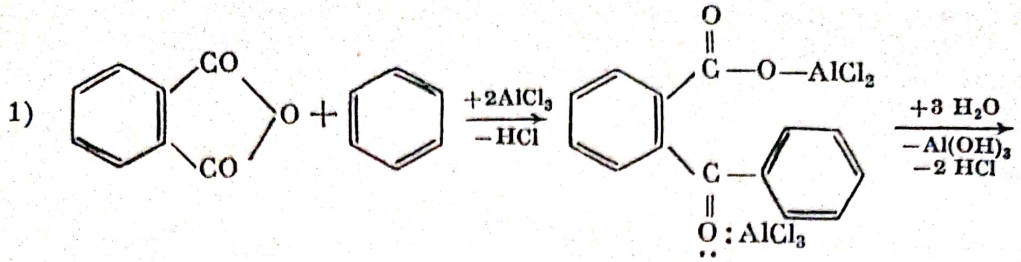
2. Antrachinona se fabrică industrial după următorul procedeu:

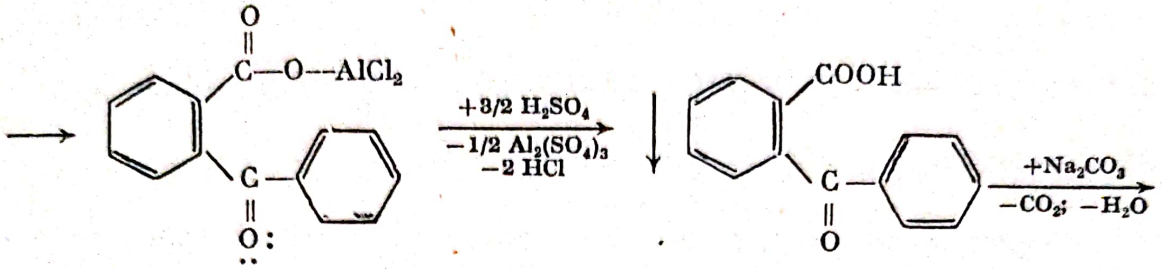
Într-un vas de oţel emailat, prevăzut cu agitator, manta de încălzire-răcire şi condensator de reflux, se încarcă benzen anhidru, $AlCl_3$ şi anhidridă ftalică. Amestecul se încălzeşte la fierbere pînă la încetarea degajării de acid clorhidric, apoi se răceşte la 20°C şi se toarnă în alt vas, peste apă şi gheaţă; se adaugă soluţie H_2SO_4 20%, se antrenează excesul de benzen cu abur şi se filtrează precipitatul rezultat. După purificarea acestuia (prin dizolvare la cald în soluţie de carbonat de sodiu, filtrare impurităţi, acidulare filtrat cu soluţie de acid clorhidric, filtrare precipitat format, spălare cu apă şi uscare), se obţin 244,08 kg acid 2-benzoilbenzoic. În continuare, acidul benzoilbenzoic se dizolvă în acid sulfuric 98% H_2SO_4, se încălzeşte la 130°C pentru ciclizare, apoi soluţia se răceşte şi se toarnă peste apă şi gheaţă; precipitatul rezultat se filtrează, se spală cu apă şi se usucă, obţinîndu-se 220,1472 kg antrachinonă de 98% puritate.

Se cere: 1) Să se scrie succesiunea de reacţii care au loc în proces. 2) Cantităţile de anhidridă ftalică şi $AlCl_3$ (raport molar 1 : 2,5) necesare, ştiind că randamentul de formare a acidului 2-benzoilbenzoic faţă de anhidrida ftalică este de 90%. 3) Randamentul de obţinere a antrachinonei, raportat la anhidrida ftalică (η_1) şi respectiv la acidul 2-benzoilbenzoic (η_2).

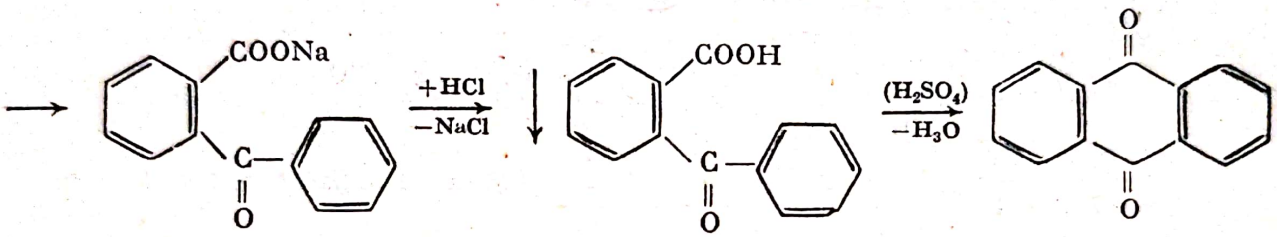
Rezolvare

1)





(+ impurităţi) filtrare de impurităţi



$M_{C_8H_4O_3}=148$; $M_{AlCl_3}=133,5$; $M_{C_{14}H_{10}O_3}=226$; $M_{H_2SO_4}=98$; $M_{C_{14}H_8O_2}=208$.

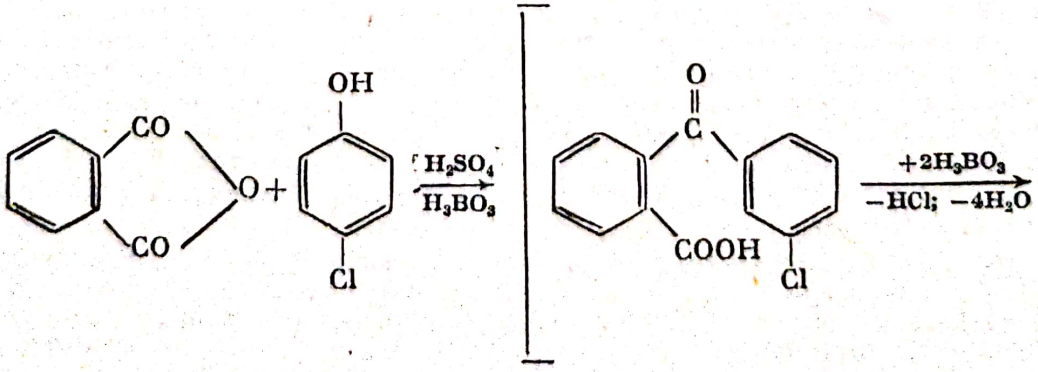
2) $m_{C_8H_4O_3}=\frac{244,08}{226}\cdot\frac{100}{90}\cdot 148=177,6$ kg; $m_{AlCl_3}=\frac{177,6}{148}\cdot 2,5\cdot 133,5=400,5$ kg.

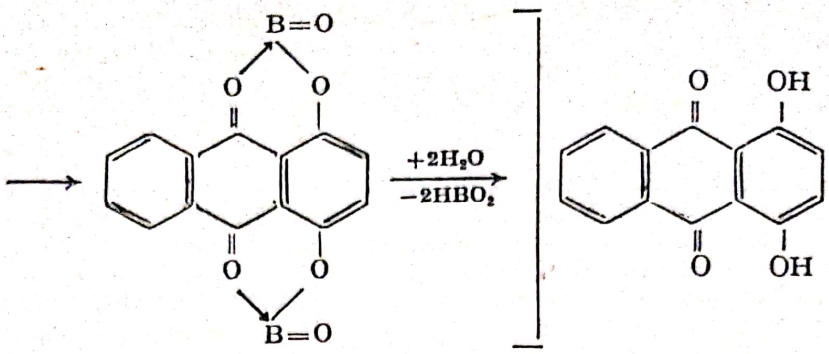
3) $n_{C_8H_4O_3}=\frac{177,6}{148}=1,2$; $n_{C_{14}H_{10}O_3}=\frac{244,08}{226}=1,08$; $n_{C_{14}H_8O_2}=\frac{220,1472}{208}=1,0584$.

$$\eta_1=\frac{1,0584}{1,2}\cdot 100=88,2\,\%;\quad \eta_2=\frac{1,0584}{1,08}\cdot 100=98\,\%.$$

Probleme propuse

1. Se fabrică „chinizarină“ (1, 4-dihidroxiantrachinonă), conform următoarei succesiuni de reacţii:



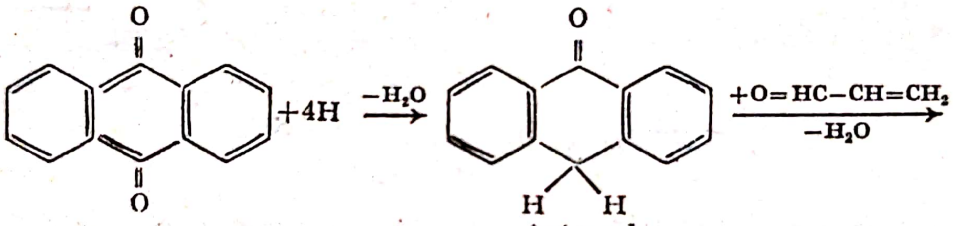


Pentru o șarjă se folosesc 1 061,7 kg acid sulfuric 96 % H_2SO_4, 68,2 kg H_3BO_3, 170,2 kg anhidridă ftalică și 128,5 kg 4-clorfenol, iar la faza de hidroliză a esterului biboric, format intermediar, cantitatea de 5 760 kg apă . Se cere: 1) Să se exprime raportul molar al substanțelor care intervin într-o șarjă de fabricație și randamentul global al procesului, dacă final rezultă 190,5 kg chinizarină de 92 % concentrație. 2) Cantitățile de anhidridă ftalică și 4-clorfenol necesare/tona de chinizarină fabricată.

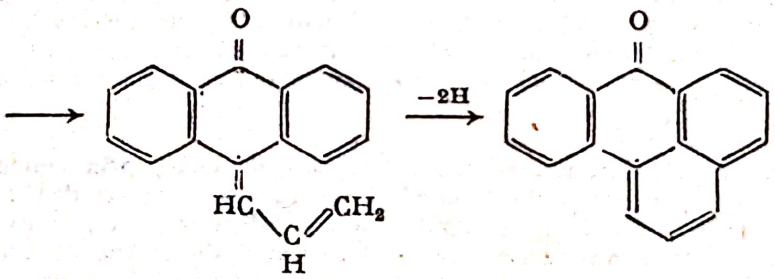
2. La fabricarea benzantronei se utilizează drept materii prime antrachinona, acidul sulfuric 94 % H_2SO_4, fier și glicerină. Sinteza are loc conform următoarei succesiuni de reacții:

$$Fe+H_2SO_4\rightarrow FeSO_4+2H; \quad C_3H_8O_3 \xrightarrow[(H_2SO_4)]{-2H_2O} CH_2=CH-CH=O$$

Acroleină



Antranol



Benzantronă

Pornindu-se de la 1 kmol de antrachinonă, se cere: 1) Să se stabilească rețeta de fabricație știind că masa H_2SO_4 este de șapte ori mai mare decît cea a antrachinonei, ferul și antrachinona sînt în raport molar de 3,71 : 1, iar masa glicerinei reprezintă 55 % din cea a ferului. 2) Cantitatea de apă cu care trebuie diluată în final masa pentru precipitarea benzantronei, astfel încît concentrația soluției să devină 25 % H_2SO_4; se consideră numai acidul sulfuric și apa. (Toate reacțiile prezentate au loc în același vas). 3) Masa benzantronei obținute, de concentrație 86 %, dacă $\eta=96$ %.

3. Se prepară acid 4, 4′-dinitrostilben-2, 2′-disulfonic prin oxidarea cu aer a acidului 4-nitrotoluen-2-sulfonic, în prezență de sulfat de mangan catalizator. Știind că reacția are loc în mediu alcalin, se cere: 1) Masa soluției NaOH 4 % necesară pentru dizolvarea ca sare de sodiu a unui kmol de acid 4-nitrotoluen-2-sulfonic și cantitatea de soluție NaOH 30 % care trebuie apoi adăugată astfel încît concentrația alcalină în amestecul omogen rezultat să fie

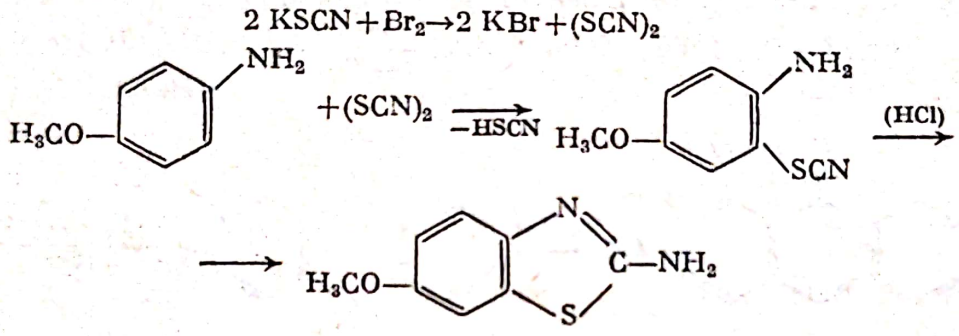
Scanned with OKEN Scanner

de 7% NaOH. 2) Volumul (c.n.) de aer care trebuie barbotat/kmol de acid 4-nitrotoluen-2-sulfonic, știind că numai 15% din oxigen participă la reacție. 3) Cantitatea de sare disodică a acidului 4, 4'-dinitrostilben-2, 2'-disulfonic izolată final prin salifiere, ca precipitat cu 60% apă și 5% NaCl, dacă s-a pornit de la 173,8 kg acid 4-nitrotoluen-2-sulfonic, iar randamentul global de fabricație se consideră 70%.

4. Se fabrică 4, 4'-tetrametildiaminodifenilmetan prin condensarea N, N'-dimetilanilinei cu formaldehidă (soluție 40%), luate în raport molar de 1 : 0,6, în prezența unor mici cantități de acid sulfanilic drept catalizator. Randamentul reacției este de 90%. Se cere: 1) Ce cantități de materii prime sînt necesare pentru fabricarea a 762 kg de produs? 2) Cantitățile de materii prime nereacționate antrenate din vas la sfîrșitul operației, dacă randamentul de recuperare a acestora este de 80%.

5. La fabricarea DDT-ului se supun reacției de condensare cloralul (tricloracetaldehida) și clorbenzenul, luați în raport molar de 5 : 22, în prezența acidului sulfuric concentrat. Randamentul reacției este de 98%. Se cere: 1) Să se calculeze cantitățile necesare de materii prime/tona de DDT fabricat. 2) Ce cantitate de acid clorbenzensulfonic rezultă, ca produs secundar, prin sulfonarea a 10% din clorbenzenul rămas de la fabricarea a 709 kg de DDT, în condițiile date.

6. 6-Metoxi-2-aminobenztiazolul se fabrică conform următoarei succesiuni de reacții:



Știind că numai 90% din dirodan reacționează cu 4-anisidina, se cere: 1) Să se determine cantitățile de sulfocianură de potasiu și de brom necesare/kmol de 4-anisidină reacționată. 2) Cîți litri de soluție HCl 5 m sînt necesari pentru ciclizarea a 216 kg 2-sulfocian-4-metoxianilină, dacă la un mol de derivat sulfocianurat trebuie să corespundă 30 moli HCl? 3) Masa de 6-metoxi-2-aminobenztiazol obținut/tona de 4-anisidină, dacă randamentul global de fabricație este de 78%.

7. Se fabrică 1, 2'-diantrachinonilamina (colorant de cadă) prin condensarea la 190°C a 1-aminoantrachinonei cu 2-clorantrachinonă, luate în raport molar de 1 : 1,03; reacția are loc în nitrobenzen ca solvent, în prezență de $CuCl_2$ catalizator și CH_3COONa, necesar pentru neutralizarea hidracidului eliminat. Se cere: 1) Cantitatea de acetat de sodiu anhidru care trebuie adăugată în reactor/kg de 1-aminoantrachinonă, știind că se utilizează un exces de 10% față de cantitatea teoretică necesară și masa sării rezultate prin neutralizare. 2) Masa produsului fabricat, dacă randamentul reacției este de 98%, iar din produsul format se pierde 5% la operația de purificare, în cazul în care se lucrează cu 99,91 kg 2-clorantrachinonă, în condițiile date.

4.15. TEHNOLOGIA COMPUȘILOR MACROMOLECULARI

După modalitatea de obținere, compușii macromoleculari se clasifică în: compuși obținuți prin reacția de polimerizare și compuși rezultați prin policondensare. Cea mai importantă din punct de vedere tehnologic este polimerizarea radicalică.

Scanned with OKEN Scanner

Polimerizarea radicalică. Etapele polimerizării radicalice pot fi reprezentate simplificat după cum urmează:

(Se notează: I = iniţiator; M = monomer; M = macroradical; R = radical primar; P = polimer; [ ] = concentraţie).

a) *Iniţiere*

$$I \xrightarrow{k_1} 2R^{\bullet} \quad \text{Ecuaţia de viteză: } V_{\text{iniţiere}} = k_1[I] \tag{4-1}$$

$$R^{\bullet} + M \longrightarrow {\sim}M^{\bullet} \tag{4-2}$$

b) *Propagare*

$${\sim}M^{\bullet} + M \xrightarrow{k_2} {\sim}M^{\bullet}; \quad v_{\text{polim}} \approx v_{\text{propag}} = k_2[{\sim}M^{\bullet}][M] \tag{4-3}$$

c) *Terminare*

$${\sim}M^{\bullet} + {\sim}M^{\bullet} \xrightarrow{k_3} P; \quad v_{\text{terminare}} = k_3[{\sim}M^{\bullet}]^2 \tag{4-4}$$

În condiţii numite cvasistaţionare, concentraţia de macroradicali este practic constantă; aceasta presupune că viteza de formare a radicalilor (iniţiere) să fie egală cu viteza de dispariţie a acestora (terminare), adică:

$$k_1[I] = k_3[{\sim}M^{\bullet}]^2, \text{ de unde:}$$

$$[{\sim}M^{\bullet}] = \sqrt{\frac{k_1}{k_3}[I]} \tag{4-5}$$

Prin înlocuirea ecuaţiei (4-5) în ecuaţia vitezei reacţiei (4-3) rezultă ecuaţia generală a vitezei de polimerizare radicalică

$$v_{\text{polimerizare}} = k_2\left(\frac{k_1}{k_3}\right)^{1/2} \cdot [I]^{1/2} \cdot [M] \tag{4-6}$$

Este evident că în lipsa unor reacţii secundare gradul de polimerizare mediu $(\overline{GP})$ va fi:

$$\overline{GP} = \frac{v_{\text{polimerizare}}}{v_{\text{terminare}}} = \frac{k_2[{\sim}M^{\bullet}][M]}{k_3[{\sim}M^{\bullet}]^2} = \frac{k_2[M]}{k_3\sqrt{\frac{k_1}{k_3}[I]}}$$

deci:

$$\overline{GP} = k_2\frac{[M]}{(k_1 \cdot k_3)^{1/2} \cdot [I]^{1/2}} \tag{4-7}$$

Policondensarea. Reacţiile de policondensare se caracterizează prin aceea că formarea de macrocompuşi este însoţită de eliminarea unor compuşi cu moleculă mică. Spre deosebire de reacţiile de polimerizare, în cazul policondensării masa moleculară creşte treptat, pas cu pas, pe seama reacţiilor dintre funcţiuni.

În cazul cel mai simplu, policondensarea are loc între doi compuşi diferiţi bifuncţionali şi poate fi reprezentată schematic astfel:

$$\underbrace{a-A-a}_{\substack{\text{primul}\\\text{reactant}}} + \underbrace{b-B-b}_{\substack{\text{al doilea}\\\text{reactant}}} \longrightarrow \underbrace{a-A-B-b}_{\text{dimer}} + \underbrace{ab}_{\substack{\text{compus cu}\\\text{moleculă mică}}} \tag{4-8}$$

Scanned with OKEN Scanner

Ulterior: $a-A-B-b+a-A-a \longrightarrow \underbrace{a-A-B-A-a+ab}_{\text{trimer}}$ etc. (4-9)

În acest caz, conversia este definită ca fiind egală cu raportul dintre numărul de funcţiuni reacţionate şi numărul iniţial de funcţiuni. Notînd cu N_0 = numărul iniţial de funcţiuni şi cu N = numărul de funcţiuni rămase, este evident că gradul mediu de policondensare va fi: $\overline{n} = \frac{N_0}{N}$ iar conversia (Cv):

$$Cv = \frac{N_0 - N}{N} = 1 - \frac{N}{N_0} = 1 - \frac{1}{\overline{n}} \qquad (4\text{-}10)$$

Probleme rezolvate

1. O soluţie de stiren în toluen cu o concentraţie de 2 moli/l este supusă polimerizării în prezenţa unei cantităţi de $2 \cdot 10^{-3}$ moli/l iniţiator radicalic. Masa moleculară medie a polimerului obţinut este 52 000. Se cere: 1) Gradul de polimerizare care se va obţine pentru o concentraţie de 6 moli/l stiren şi $8 \cdot 10^{-3}$ moli/l iniţiator. 2) Cum va varia viteza reacţiei de polimerizare în cel de al doilea caz faţă de primul?

Rezolvare

1) $M_{C_6H_5CH=CH_2} = 104$; $\overline{GP_1} = \frac{52\,000}{104} = 500$

Aplicînd relaţia 4-7 în cele două cazuri, se poate scrie:

$$\overline{GP_1} = 500 = \frac{k_2}{(k_1 \cdot k_3)^{1/2}} \cdot \frac{2}{(2 \cdot 10^{-3})^{1/2}}; \qquad \overline{GP_2} = \frac{k_2}{(k_1 \cdot k_3)^{1/2}} \cdot \frac{6}{(8 \cdot 10^{-3})^{1/2}}$$

Prin raportare rezultă: $\frac{500}{\overline{GP_2}} = \frac{2}{6}\left(\frac{8 \cdot 10^{-3}}{2 \cdot 10^{-3}}\right)^{1/2} = \frac{2}{3}$

de unde: $\overline{GP_2} = 750$

2) $v_{p_1} = k_2\left(\frac{k_1}{k_3}\right)^{1/2} \cdot (2 \cdot 10^{-3})^{1/2} \cdot 2$; $v_{p_2} = k_2\left(\frac{k_1}{k_3}\right)^{1/2} \cdot (8 \cdot 10^{-3})^{1/2} \cdot 6$

de unde: $\frac{v_{p_1}}{v_{p_2}} = \frac{1}{6}$ deci: $v_{p_2} = 6v_{p_1}$.

O altă cale de rezolvare: Înmulţind membru cu membru ecuaţia pentru viteza de polimerizare (4-6) cu cea pentru gradul de polimerizare (4-7) rezultă:

$$v_{\text{polim.}} \cdot \overline{GP} = \frac{k_2^2}{k_3} \cdot [M]^2 \qquad (4\text{-}8)$$

Pentru cele două cazuri:

$v_{p_1} \cdot 500 = \frac{k_2^2}{k_3} \cdot 2^2$ şi $v_{p_2} \cdot 750 = \frac{k_2^2}{k_3} \cdot 6^2$. Făcînd raportul rezultă: $\frac{v_{p_1}}{v_{p_2}} = \frac{1}{6}$. Se verifică deci rezultatul obţinut anterior, $v_{p_1} = 6v_{p_2}$.

2. La polimerizarea metacrilatului de metil (2 moli/l) în prezenţa peroxidului de benzoil s-a obţinut un grad de polimerizare mediu de 300 cu o viteză de polimerizare de 0,5 moli/l · h.

Într-o altă reacţie de polimerizare care a decurs cu o viteză de 0,75 moli/l · h s-a obţinut un grad de polimerizare mediu de 450. Se cere: 1) Concentraţia în moli/l a monomerului la cea de a doua polimerizare. 2) Raportul concentraţiilor de iniţiator în cele două cazuri.

Scanned with OKEN Scanner

Rezolvare

1) Conform relației (4-8):

$$\begin{cases} 0{,}5 \cdot 300 = \dfrac{k_2^2}{k_3} \cdot 2^2 \\ 0{,}75 \cdot 450 = \dfrac{k_2^2}{k_3} \cdot [M] \end{cases}$$

De unde rezultă: [M]=3 moli/l;

2) Pentru cele două cazuri, vitezele de polimerizare vor fi conform relației (4-6):

$$0{,}5 = k_2 \cdot \left(\frac{k_1}{k_3}\right)^{1/2} \cdot [I]_1^{1/2} \cdot 2 \text{ și } \quad 0{,}75 = k_2 \cdot \left(\frac{k_1}{k_3}\right)^{1/2} \cdot [I]_2 \cdot 3$$

Rezultă $\dfrac{[I]_1}{[I]_2} = 1$. Deci raport echimolar, concentrația de inițiator rămîne neschimbată.

3. Cantitățile de 583 kg acrilonitril și 520 kg stiren se supun copolimerizării în prezența unei cantități corespunzătoare de inițiator radicalic. După atingerea unei anumite conversii se separă copolimerul de amestecul de monomeri nereacționați. Analiza chimică a copolimerului a indicat un conținut de 13,33% N. Prin analiza cromatografică a amestecului de monomeri nereacționați s-a găsit un raport molar acrilonitril: stiren=2,5. Să se determine conversia molară și gravimetrică la care a fost oprit procesul de copolimerizare.

Rezolvare

$$M_{CH_2=CHCN} = 53; \quad M_{C_6H_5CH=CH_2} = 104$$

Fie y_1=fracția molară a unităților structurale de acrilonitril și y_2=fracția molară a unităților de stiren. Atunci:

$$\begin{cases} y_1 + y_2 = 1 \\ \dfrac{14y_1}{53y_1 + 104y_2} = 0{,}1333 \end{cases}$$

De unde rezultă:

$y_1 = 0{,}666$

$y_2 = 0{,}333$

Deci raportul unităților structurale acrilonitril/stiren este $\dfrac{y_1}{y_2} = 2$; $n_{CH_2=CHCN \text{ inițial}} = \dfrac{583}{53} = 11$ kmoli

$$n_{C_6H_5CH=CH_2 \text{ inițial}} = \frac{520}{104} = 5 \text{ kmoli}; \quad n_{total} = 16 \text{ kmoli}$$

Notînd cu: x_1=kmoli acrilonitril reacționați

x_2=kmoli stiren reacționați

Rezultă:

$$\begin{cases} \dfrac{x_1}{x_2} = \dfrac{y_1}{y_2} = 2 \\ \dfrac{11 - x_1}{5 - x_2} = 2{,}5 \end{cases}$$

de unde: $x_1 = 6$ kmoli, $x_2 = 3$ kmoli

$$Cv_{molară} = \frac{x_1 + x_2}{16} \cdot 100 = 56{,}25\%$$

$$Cv_{gravimetrică} = \frac{6 \cdot 53 + 3 \cdot 104}{583 + 520} \cdot 100 = 57{,}11\%$$

Scanned with OKEN Scanner

4. Acrilonitrilul este polimerizat în prezența peroxidului de benzoil. Asupra polimerului obținut se efectuează înregistrarea unui spectru de rezonanță magnetică nucleară. Această metodă permite, printre altele, aprecierea tipurilor de atomi de hidrogen și ponderea acestora. Analiza a indicat că 1 % din atomii de hidrogen din polimer aparțin unui nucleu aromatic. Să se calculeze gradul de polimerizare și masa moleculară medie a polimerului obținut.

Rezolvare

Formula polimerului: $C_6H_5CO-O-\left[-CH_2-\underset{\underset{CN}{|}}{CH}-\right]_{\bar{n}}-OCOC_6H_5$

deci:

$$\frac{H_{alifatic}}{H_{aromatic}}=\frac{5+5}{(2+1)\bar{n}}=\frac{1}{99}\cdot \text{Rezultă } \bar{n}=330 \text{ și } \overline{M}=17\,732$$

5. Se supun policondensării în vederea fabricării poliamidei denumite „Nylon 6,6", 2 320 kg hexametilendiamină și 2 920 kg acid adipic. Apa rezultată din reacție se elimină la temperatură ridicată și sub vid. Să se calculeze masa moleculară medie a produsului obținut, dacă din reacție au rezultat 715,5 kg apă.

Rezolvare

$$M_{H_2N-(CH_2)_6-NH_2}=116;\quad M_{HOOC-(CH_2)_4-COOH}=146;\quad M_{H_2O}=18$$

$$n_{H_2N-(CH_2)-NH_2}=\frac{2\,320\cdot 10^3}{116}=2\cdot 10^4 \text{ moli};\quad n_{HOOC-(CH_2)_4-COOH}=\frac{2\,920}{146}=2\cdot 10^4 \text{ moli}$$

$$n_{H_2O}=\frac{715{,}5\cdot 10^3}{18}=39{,}75\cdot 10^3 \text{ moli}$$

Numărul inițial de funcțiuni: $(NH_2)=2\cdot 2\cdot 10^4=4\cdot 10^4$ echiv-g

$(COOH)=2\cdot 2\cdot 10^4=4\cdot 10^4$ echiv-g

deci în total sînt: $N_0=8\cdot 10^4$ echiv-g; Pentru formarea unui mol de apă se consumă două funcțiuni Notăm cu N'=funcțiuni consumate

$$N'=N_0-N=2\cdot 39{,}75\cdot 10^3=79{,}5\cdot 10^3$$

$$Cv=\frac{N_0-N}{N_0}=\frac{79{,}5\cdot 10^3}{80\cdot 10^3};\quad \frac{79{,}5}{80}=1-\frac{1}{\bar{n}} \text{ de unde } \bar{n}=160$$

M unit. structurală $NH-(CH_2)_6-NHCO-(CH_2)_4-(CO)_n=226$

$$\text{deci: } \overline{M}=\frac{\bar{n}}{2}\cdot 226=80\cdot 226=18\,080.$$

Probleme propuse

1. Alcoolul polivinilic se obține prin hidroliza poliacetatului de vinil. Să se calculeze conversia cu care a avut loc hidroliza, dacă pornind de la poliacetat de vinil cu masa moleculară medie 258 000, a rezultat un polimer, care conține atît grupe acetat cît și grupe hidroxi, cu masa moleculară medie 163 500.

2. Compoziția unor copolimeri poate fi stabilită prin analiză elementară. Se cere: 1) Să se calculeze compoziția molară și gravimetrică a unui cauciuc butadien-stirenic cu un conținut de 90% C și 10% H. 2) Să se arate de ce nu se poate folosi aceeași metodă pentru copolimerul stiren—divinil benzen.

3. Pornind de la un amestec echimolecular de anhidridă maleică și etilenglicol, să se calculeze: 1) Gradul de policondensare al poliesterului nesaturat obținut la o conversie de 80% 2) Conversia necesară pentru a se ajunge la un grad de policondensare $\bar{n}=100$.

Scanned with OKEN Scanner

4. Să se calculeze gradul mediu de policondensare care se poate obține dacă se pornește de la 7 kmoli diol și 5 kmoli diacid.

5. O cantitate de 400 kg copolimer clorură de vinil — clorură de viniliden, cu un conținut de 60 % Cl, se conpoundează cu 600 kg copolimer, cu un conținut de 66 % Cl. Se cere: 1) Conținutul în procente de masă al clorului în amestec. 2) Fracția molară a clorurii de vinil în amestec.

6. Materialul plastic denumit „ABS" este un copolimer ternar care conține unități structurale de acrilonitril, butadienă și stiren. Să se calculeze compoziția molară (sub formă de fracții molare) pentru un copolimer cu masa medie moleculară 136 000 și gradul mediu de polimerizare 1 600, avînd conținutul procentual de masă al azotului de 70/17 % N.

7. Un poliester nesaturat de uz general a fost sintetizat din 1 520 kg propilenglicol, 2 220 kg anhidridă ftalică și cantitatea stoechiometric necesară de anhidridă maleică, astfel încît reacția să fie totală. Se cere: 1) Să se calculeze cantitatea de stiren necesară reticulării rășinii nesaturate, știind că sînt necesare în medie două molecule de stiren pentru o dublă legătură de rășină. 2) Masa totală a poliesterului reticulat care s-a format.

4.16. TEHNOLOGIA COLORANȚILOR

Prin colorant se înțelege o substanță care posedă culoare proprie și este capabilă să împrumute această culoare unui suport, pe care este aplicat printr-un anumit procedeu de fixare („vopsire").

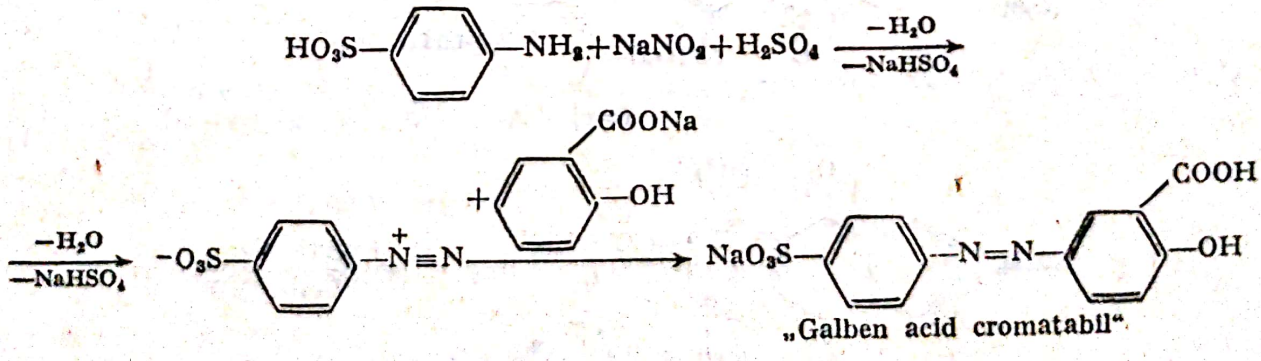
Clasificarea coloranților se poate face după următoarele criterii:

Structura chimică. Există astfel coloranți azoici, difenil și trifenilmetanici, antrachinonici, ftalocianinici, indigoizi, polimetinici, de sulf, azinici, oxazinici, tiazinici etc.

Proprietățile tinctoriale (*modul de fixare*): coloranți acizi, acizi cu mordant, bazici, substantivi, de cadă, de dispersie, pigmenți, reactivi etc. Tehnologia coloranților organici include cele mai variate procese fundamentale, unele fiind specifice anumitor clase de compuși, cum sînt diazotarea și cuplarea în seria derivaților azoici.

Probleme rezolvate

1. Fabricarea colorantului „Galben acid cromatabil" se face după următoarea couccesiune de reacții:



„Galben acid cromatabil"

Diazotarea acidului sulfanilic se face adăugînd la 0—5°C acid sulfuric 96 % H_2SO_4 peste o suspensie fină formată din 179,92 kg acid sulfanilic și 800 l apă, care conține dizolvate 75,9 kg $NaNO_2$.

Scanned with OKEN Scanner

Se cere: 1) Cantitatea de acid sulfuric 94 % H_2SO_4 necesară pentru diazotare. 2) Se prepară în vederea cuplării cantitatea echimoleculară de salicilat monosodic, din acid salicilic și soluție Na_2CO_3 20 %, cu formare de bicarbonat de sodiu. Să se calculeze cantitatea totală de soluție Na_2CO_3 20 % necesară știind că aceasta se adaugă în exces, astfel încît să servească și la neutralizare acidității sării de diazoniu în timpul cuplării, rezultînd de asemenea bicarbonat de sodiu. 3) Colorantul format se precipită prin salifiere cu NaCl și se filtrează. Să se determine masa precipitatului obținut, știind că acesta conține 20 % NaCl și 60 % apă și că 5 % din colorant s-a pierdut prin solubilizare în filtrat.

Rezolvare

$$M_{\text{ac. sulfanilic}}=173;\quad M_{NaNO_2}=69;\quad M_{Na_2CO_3}=106;\quad M_{\text{colorant}}=344$$

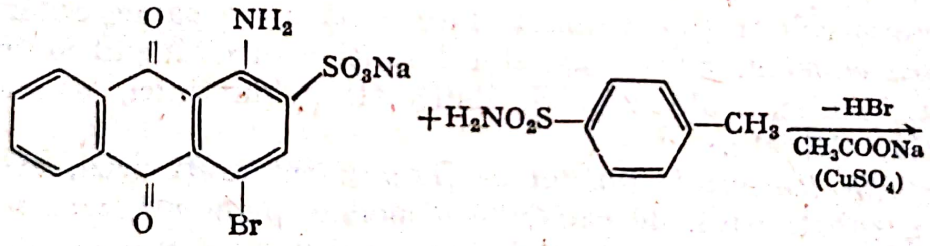
1) $n_{\text{ac. sulfanilic}}=\dfrac{179,92}{173}=1,04$; $n_{NaNO_2}=1,1$; $m_{\text{ac. sulf. 94\% } H_2SO_4}=1,1\cdot 98\cdot\dfrac{100}{96}=114,68$ kg

2) Pentru cuplare sînt necesari 1,04 kmoli acid salicilic, care consumă 1,04 kmoli Na_2CO_3 pentru formarea salicilatului monosodic și $NaHCO_3$. De la diazotare rezultă 1,1 moli $NaHSO_4$ care consumă în timpul cuplării 1,1 moli Na_2CO_3, cu formare de Na_2SO_4 și $NaHCO_3$.

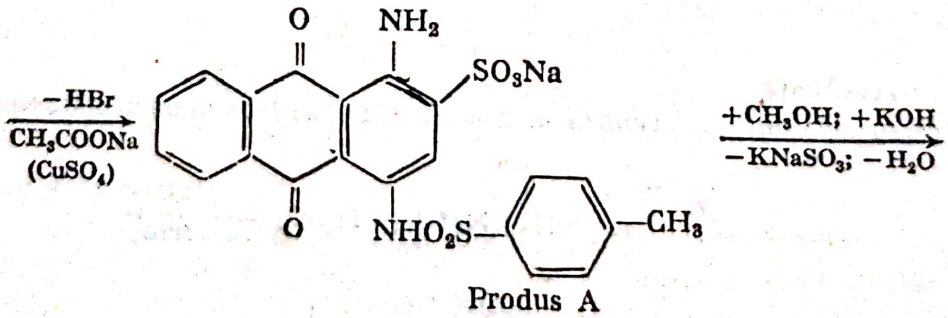
Deci, $m_{\text{sol. } Na_2CO_3\ 20\%}=(1,04+1,1)\cdot 106\cdot\dfrac{100}{20}=1134,2$ kg

3) $m_{pp}=1,04\cdot 344\cdot\dfrac{95}{100}\cdot\dfrac{100}{20}=1699,36$ kg

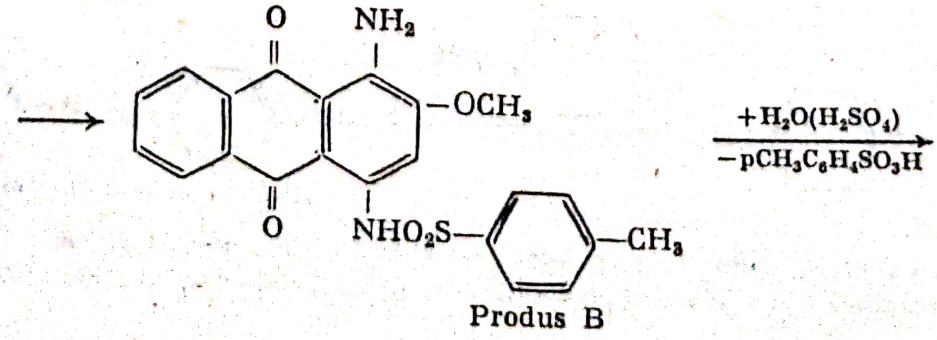
2. Fabricarea colorantului „Roz strălucitor de dispersie FF3B" are loc după următoarea succesiune de reacții:



„Acid bromaminic"
(sare de sodiu)

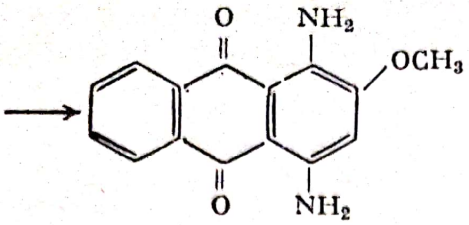


Produs A



Produs B

Scanned with OKEN Scanner



Roz strălucitor de dispersie FF3B

Etapele procesului tehnologic sînt următoarele:

I. *Condensarea* (formarea produsului A) Se introduc în reactor: 101 kg sare de sodiu a „acidului bromaminic", 85,5 kg *p*-toluensulfonamidă, 4 kg $CuSO_4 \cdot 5\ H_2O$ (catalizator) și 81,6 kg $CH_3COONa \cdot H_2O$, reacția avînd loc prin încălzirea acestora în 1 500 kg apă. Se cere: 1) Raportul molar al componenților introduși în reactor. 2) Considerînd randamentul de formare a produsului A de 100 %, care va fi concentrația procentuală de masă a acestuia în amestecul rezultat la sfîrșitul condensării? 3) Știind că acidul bromhidric rezultat este neutralizat de acetatul de sodiu, să se arate care dintre acești doi reactanți este în exces și cu cît (în moli). 4) Cantitatea necesară de $CuSO_4 \cdot 5\ H_2O$ /kmol de sare de sodiu a „acidului bromaminic".

II. *Metoxilarea* (formarea produsului *B*) Produsul *A* rezultat după prima etapă, separat prin precipitare la rece, filtrare, spălare și uscare, se încălzește cu soluție de KOH în CH_3OH, avînd loc formarea produsului *B*. Masa se diluează apoi cu apă, se distilă alcoolul metilic din vas, se filtrează, se spală și se usucă, obținîndu-se 135,04 kg produs *B*. Să se stabilească randamentul de obținere a produsului *B*, raportat la cantitatea de sare de sodiu a „acidului bromaminic" introdusă în proces.

III. *Hidroliza* (formarea colorantului Roz strălucitor de dispersie FF3B). Cantitatea de 135,04 kg produs *B*, uscat, obținută după metoxilare, se încălzește cu o cantitate de șase ori mai mare de acid sulfuric 92 % H_2SO_4, apoi masa se diluează cu apă, precipitat, format se filtrează, se spală și se usucă. Se cere: 1) Cantitatea de apă necesară diluării masei acide de la sfîrșitul hidrolizei, dacă trebui să rezulte o soluție H_2SO_4 10 % (se consideră numai acidul sulfuric și apa), iar randamentul reacției de hidroliză este de 100 %. 2) Masa colorantului final, dacă se pierde 2 % din acesta prin manipulare.

Rezolvare

$$M_{C_{14}H_7BrNO_5SNa}=404;\quad M_{C_7H_9NO_2S}=171;\quad M_{C_{21}H_{15}N_2O_7S_2Na}=494$$

$$M_{C_{22}H_{19}N_2O_5S}=422;\quad M_{C_{15}H_{12}N_2O_3}=268;\quad M_{CuSO_4\cdot 5H_2O}=250;\quad M_{CH_3COONa\cdot 3H_2O}=136;$$

I. 1) $\frac{101}{404}=0{,}4$ kmoli $C_{14}H_7BrNO_5SNa$; $\frac{85{,}5}{171}=0{,}5$ kmoli $C_7H_9NO_2S$

$$\frac{4}{160}=0{,}025 \text{ kmoli } CuSO_4\cdot 5H_2O;\quad \frac{81{,}6}{136}=0{,}6 \text{ kmoli } CH_3COONa\cdot 3H_2O$$

$$0{,}4 : 0{,}5 : 0{,}025 : 0{,}6 = 16 : 20 : 1 : 24$$

2) $\%\text{ produs } A=\dfrac{0{,}4\cdot 494}{101+85{,}5+4+81{,}6+1\,500}\cdot 100=11{,}15\ \%.$

3) Din reacție rezultă 0,4 kmoli HBr care vor reacționa cu 0,8 kmoli CH_3COONa rămînînd astfel 0,6—0,4=0,2 kmoli CH_3COONa în masă.

4) $m_{CuSO_4\cdot 5H_2O/\text{kmol acid bromaminic}}=\dfrac{0{,}025}{0{,}4}\cdot 250=15{,}625$ kg

II. $\frac{135{,}04}{422}=0{,}32$ kmoli produs B obținut. Teoretic trebuiau să rezulte 0,4 kmoli.

$$\eta=\frac{0{,}32}{0{,}4}\cdot 100=80\%.$$

III. 1) $m_{ac.\,sulfuric\ 92\%\,H_2SO_4}=135{,}04\cdot 6=810{,}24$ kg

Scanned with OKEN Scanner

Pentru hidroliză se consumă: $\frac{135,04}{422} \cdot 18 = 5,76$ kg apă.

Fie x cantitatea de apă necesară diluării masei:

Rezultă: $\frac{810,24 \cdot 0,92}{810,24 - 5,76 + x} = \frac{10}{100}$

De unde $x = 6\,650$ kg apă

2) Din 0,32 kmoli compus B rezultă 0,32 kmoli colorant

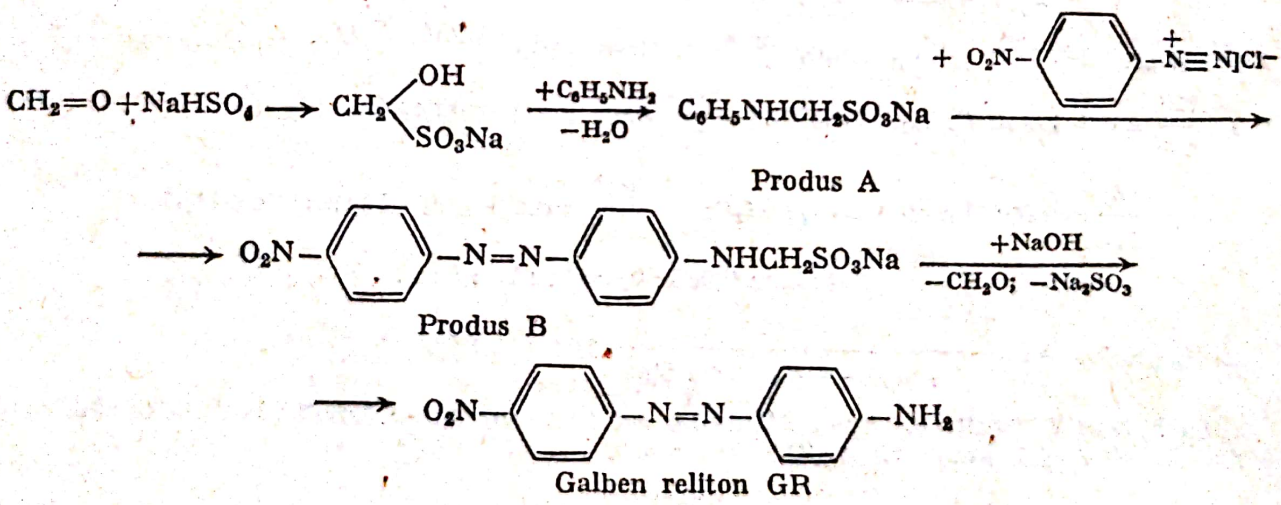
$$m_{colorant} = 0,32 \cdot 268 \cdot \frac{98}{100} \approx 84,045 \text{ kg}$$

Probleme propuse

1. Se fabrică „Pigment ecarlat", prin diazotarea 3-nitro-4-aminotoluenului și cuplarea sării de diazoniu rezultate cu 2-naftol, în mediu slab bazic. Se cere: 1) Știind că se prelucrează 152 kg 3-nitro-4-aminotoluen/șarjă, să se calculeze masa soluției HCl 21,9 % cu care trebuie tratată amina în vederea diazotării, dacă se lucrează cu un exces de 25 % soluție acidă. 2) Masa soluției $NaNO_2$ 25 % necesară pentru diazotare. 3) Concentrația procentuală de masă a sării de diazoniu în amestecul rezultat după diazotare. 4) Cantitatea de 2-naftol necesară pentru cuplare.

2. Pentru fabricarea pigmentului „Galben strălucitor 5G" (avînd formula $o\text{-}O_2NC_6H_4N{=}{=}N{-}CH(COCH_3)CONHC_6H_5$) se utilizează drept materii prime 2-*nitroanilina*, pentru prepararea sării de diazoniu și *acetoacetanilida*, drept componentă de cuplare. 2-Nitroanilina se diazotează cu azotit de sodiu și acid sulfuric, în mediu apos la rece (0—5°C), lucrîndu-se în raportul molar $o\text{-}O_2NC_6H_4NH_2 : NaNO_2 : H_2SO_4 = 1 : 1 : 1,3$. Sarea de diazoniu obținută se cuplează apoi cu cantitatea echimoleculară de acetoacetanilidă dizolvată în soluție apoasă de Na_2CO_3 8,48 %, calculată astfel încît să neutralizeze întreaga cantitate de acid sulfuric existentă în urma cuplării cu formare de Na_2SO_4 și $NaHCO_3$. Să se calculeze cantitățile de reactanți necesare fabricării 847,6 kg pigmen.

3. Fabricarea colorantului „Portocaliu reliton GR", implică următoarele reacții:



Procesul tehnologic cuprinde următoarele etape:

I. *Prepararea combinației formaldehid-bisulfitice.* Se introduc în reactor 666 kg soluție $NaHSO_3$ 39 %, apoi în porțiuni formaldehida, ca soluție apoasă 30 %. Știind că se lucrează cu un raport stoechiometric al reactanților, se cere: 1) Masa soluției de formaldehidă necesară. 2) Concentrația procentuală de masă a aductului bisulfitic al formaldehidei în masa de reacție.

II. *Condensarea cu anilină.* Peste soluția aductului bisulfitic preparată (I) se adaugă la 60°C cantitatea de 229 kg $C_6H_5NH_2$. Suspensia produsului A format se diluează apoi cu 500 kg apă pentru dizolvarea acestuia. Se cere: 1) Raportul molar anilină: aduct bisulfitic. 2) Masa produsului A format și a soluției acestuia preparate, știind că reacționează toată anilina.

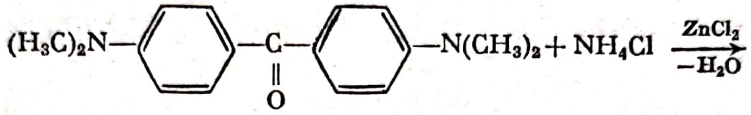
Scanned with OKEN Scanner

III. *Diazotarea 4-nitroanilinei.* Se realizează prin tratarea acesteia cu $NaNO_2$ solid în soluție de HCl 20 %, luată în exces de 10 % față de cantitatea teoretică necesară. Se cere: 1) Masa de sare de diazoniu necesară reacției complete cu produsul A preparat (II). 2) Concentrația procentuală de masă a sării de diazoniu în soluție, știind că diazotarea a avut loc cu $\eta=100$ %, lucrîndu-se cu cantitatea echimoleculară de $NaNO_2$.

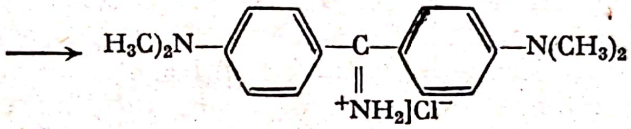
IV. *Cuplarea.* Peste soluția produsului A preparată (I) se introduce sub agitare la 5°C soluția sării de diazoniu a 4-nitroanilinei (III). Cuplarea are loc cu randament de 100 %. Să se calculeze cantitatea de produs B format.

V. *Hidroliza.* În vederea obținerii colorantului final, se încălzește la 80°C masa conținînd suspensia produsului B format (IV) cu soluție NaOH 34 %. Se cere: 1) Cantitatea de soluție NaOH 34 % consumată la hidroliză. 2) Randamentul de obținere a colorantului final, dacă s-au pierdut 5 kg din acesta la operațiile de filtrare, uscare și măcinare.

4. La fabricarea „Auraminei O" au loc reacțiile:



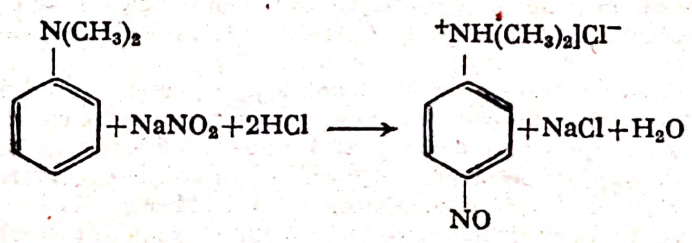
Cetona lui Michler

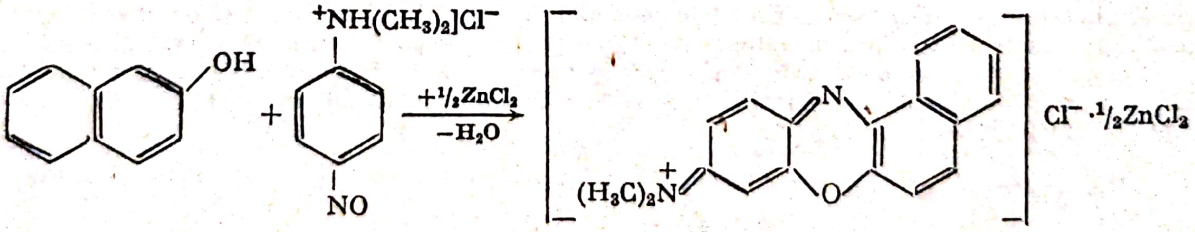


Anramină O

Se cere: 1) Știind că în sinteză se utilizează mase egale din cei doi reactanți și de $ZnCl_2$ anhidră (agent deshidrant), să se stabilească raportul molar al celor trei componenți introduși în proces 2) Randamentul de obținere a colorantului, dacă dintr-un kmol de „cetonă a lui Michler" rezultă 140 kg colorant.

5. Se fabrică colorantul „Albastru Meldola", prin următoarea succesiune de reacții:





Albastru Meldola

Procesul implică două faze:

I. *Nitrozarea dimetilanilinei*; are loc în soluție de HCl 36,5 % prin tratare cu azotit de sodiu la rece (0—5°C). Știind că se prelucrează 1 kmol de dimetilanilină/șarjă, se cere: 1) Cantitatea necesară de soluție HCl/șarjă, folosindu-se un exces de 10 %, față de cea teoretică. 2) Masa de $NaNO_2$ consumată/șarjă, dacă 10 % din acidul azotos se pierde prin descompunere în oxizi de azot.

II. *Condensarea*; are loc în prezența a 180 kg $ZnCl_2$ în soluție de alcool etilic, la reflux, utilizînd cantitatea stoechiometrică de 2-naftol. Se cere: 1) Raportul molar 2-naftol: $ZnCl_2$ al celor doi componenți luați în sinteză. 2) Masa de colorant obținut/șarjă, dacă $\eta=60$ %.

6. Colorantul „Galben indantren 5 GK" se prepară prin tratarea diclorurii de izoftaloil cu 1-aminoantrachinonă, în *o*-diclorbenzen ca solvent, la 140°C. Știind că diclorura de izoftaloil se obține prin acțiunea clorurii de tionil ($SOCl_2$), în exces de 15 % față de cantitatea necesară, asupra acidului izoftalic, se cere: 1) Cantitatea de clorură de tionil necesară transformării în diclorură acidă a 83 kg acid izoftalic/șarjă. 2) Știind că drept mediu de reacție la obținerea clorurii acide se folosesc 150 kg *o*-diclorbenzen, iar randamentul este de 100 %, să se stabilească concentrația clorurii acide formate în solvent. 3) Masa de 1-aminoantrachinonă necesară/șarjă.

7. Se prepară colorantul pentru mătase acetat „Albastru K bazic", prin tratarea 1-metilamino-4-bromantrachinonei cu etanolamină, în prezența sulfatului de cupru drept catalizator, la 120°C, în mediu de *o*-diclorbenzen. Se cere: 1) Care sînt cantitățile de 1-metilamino-4-bromantrachinonă și de etanolamină necesare pentru a fabrica 100 kg colorant, dacă $\eta = 75$ %. 2) Masa bromurii de etanolamoniu rezultată/100 kg colorant.

4.17. TEHNOLOGIA PRODUSELOR FARMACEUTICE

Produsele farmaceutice pot fi clasificate după origine (vegetală, animală și de sinteză), structură chimică și proprietățile lor fizioterapice și farmacodinamice.

Din punctul de vedere al structurii chimice, produsele farmaceutice pot fi derivați monofuncționali sau polifuncționali, alifatici, aromatici sau heterociclici. Sinteza acestora cuprinde majoritatea proceselor fundamentale din tehnologia chimică organică.

Probleme rezolvate

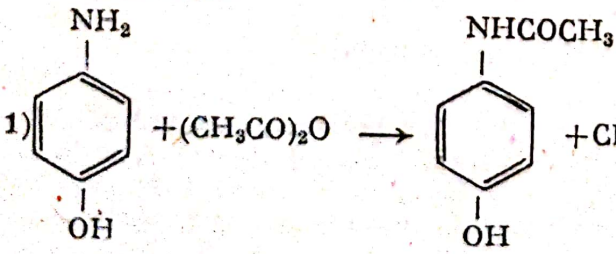
1. Fabricarea fenacetinei implică următoarele etape:

I. *Acetilarea 4-aminofenolului*; se realizează cu anhidridă acetică și suspensie 10 % 4-aminofenol în apă, la 25°C. Prin răcire energică precipită 78 % din N-acetil-4-aminofenolul format.

II. *Etilarea*; are loc prin tratarea N-acetil-4-aminofenoxidului de sodiu cu bromură de etil (în alcool etilic ca solvent), luați în raport molar de 1 : 1,12. Randamentul etilării se consideră $\eta = 92$ %.

Știind că se lucrează cu 200 kg 4-aminofenol/șarjă, se cere: 1) Cantitatea de anhidridă acetică, știind că se lucrează cu un exces de 10 %, față de cea stoechiometrică necesară (Excesul se pierde prin hidroliză). 2) Considerînd conversia 4-aminofenolului totală, să se exprime compoziția procentuală de masă a amestecului rezultat după acetilare, înaintea separării N-acetil-4-aminofenolului. 3) Masa de N-acetil-4-aminofenol fabricată/șarjă. 4) Dacă N-acetil-4-aminofenoxidul de sodiu se obține prin tratarea N-acetil-4-aminofenolului (uscat) cu etoxid de sodiu (în alcool etilic ca solvent), să se calculeze consumul de sodiu/șarjă. Știind că alcoolul etilic este mediu de reacție pentru faza următoare de etilare și că se prepară soluție 20 % etoxid de sodiu în alcool, să se stabilească masa de alcool etilic necesară/șarjă. 5) Masa de bromură de etil necesară/șarjă. 6) Masa fenacetinei fabricate/șarjă și randamentul global de fabricare a acesteia, raportat la 4 aminofenolul utilizat.

Rezolvare



$$n_{HOC_6H_4NH_2} = \frac{200}{109} \approx 1{,}835 \text{ kmoli}; \quad m_{(CH_3CO)_2O/\text{șarjă}} = 1{,}835 \cdot 1{,}1 \cdot 102 = 205{,}887 \text{ kg}$$

Scanned with OKEN Scanner

2) $M_{HOC_6H_4NHCOCH_3}=151$; $m_{HOC_6H_4NHCOCH_3}=1{,}835\cdot 151=277{,}085$ kg

$$M_{CH_3COOH}=60;\ m_{CH_3COOH}=1{,}835\cdot 60=110{,}1 \text{ kh.}$$

$$(CH_3CO)_2O+H_2O \longrightarrow 2CH_3COOH$$

$n_{(CH_3CO)_2O}^{exces}=0{,}1\cdot 1{,}835=0{,}1835$ kmoli, care consumă $0{,}1835\cdot 18=3{,}303$ kg apă, transformîndu-se în $2\cdot 0{,}1835\cdot 60=22{,}02$ kg CH_3COOH.

$$m_{\text{apă adusă de 4-aminofenol}}=200\cdot\frac{90}{10}=1\,800 \text{ kg}$$

$m_{amestec}=2\,000$ (kg suspensie 4-aminofenol)$+205{,}887$ (kg anhidridă)$=2\,205{,}887$ kg

$$\%\ HOC_6H_4NHCOCH_3=\frac{277{,}085}{2\,205{,}887}\cdot 100=12{,}56;$$

$$\%\ CH_3COOH=\frac{110{,}1+22{,}02}{2\,205{,}887}\cdot 100=5{,}99;$$

3) $m_{HOC_6H_4NH\,COCH_3/\text{şarjă}}=277{,}085\cdot 0{,}78=216{,}126$ kg

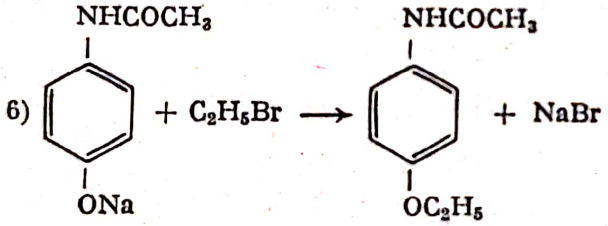
4) $C_2H_5OH+Na \rightarrow C_2H_5O]^-Na^+ + 1/2H_2$;

$M_{Na}=23$; $m_{Na/\text{şarjă}}=1{,}835\cdot 0{,}78\cdot 23=32{,}92$ kg.

$M_{C_2H_5OH}=46$; $M_{C_2H_5ONa}=68$. Se consumă $1{,}835\cdot 0{,}78\cdot 46=65{,}839$ kg C_2H_5OH şi rezultă $1{,}835\cdot 0{,}78\cdot 68=97{,}328$ kg C_2H_5ONa; $97{,}328\cdot\frac{80}{20}=389{,}312$ kg C_2H_5OH.

Total C_2H_5OH necesar/şarjă$=65{,}839+389{,}312=455{,}151$ kg.

5) $M_{C_2H_5Br}=109$; $m_{C_2H_5Br/\text{şarjă}}=1{,}835\cdot 0{,}78\cdot 1{,}12\cdot 109=174{,}733$ kg.

6) 

Fenacetină

$M_{\text{fenacetină}}=179$; $m_{\text{fenacetină/şarjă}}=1{,}835\cdot 0{,}78\cdot 0{,}92\cdot 179=235{,}706$ kg

$$\eta_{global}=0{,}78\cdot 0{,}92\cdot 100=71{,}76\ \%.$$

2. Se fabrică kelen (clorură de etil) prin adiţia acidului clorhidric gazos la etenă, în prezenţa clorurii de aluminiu anhidre drept catalizator. Ştiind că reactanţii se introduc în sinteză în raport echimolecular, se cere: 1) Să se exprime densitatea, ρ, la 20°C, a amestecului gazos rezultat după o conversie de $c\%$ a reactanţilor. 2) Masa clorurii de etil formată/m³ (c.n) de amestec gazos de reactanţi, după o conversie de $1{,}1\ c\%$ a acestora.

Rezolvare

1) $CH_2=CH_2+HCl \longrightarrow CH_3CH_2Cl$

$$M_{C_2H_4}=28;\ M_{HCl}=36{,}5;\ M_{C_2H_5Cl}=64{,}5$$

Se consideră iniţial x kmoli C_2H_4 şi x kmoli HCl; final vor fi $\frac{cx}{100}$ kmoli de C_2H_5Cl, $x-\frac{cx}{100}$ kmoli C_2H_4 şi $x-\frac{cx}{100}$ kmoli HCl; total$=\frac{x(200-c)}{100}$ kmoli amestec.

Scanned with OKEN Scanner

% volume = % molar. Deci: $\%C_2H_4 = \%HCl = \frac{100-c}{200-c} \cdot 100$ și $\%C_2H_5Cl = \frac{c}{200-c} \cdot 100$.

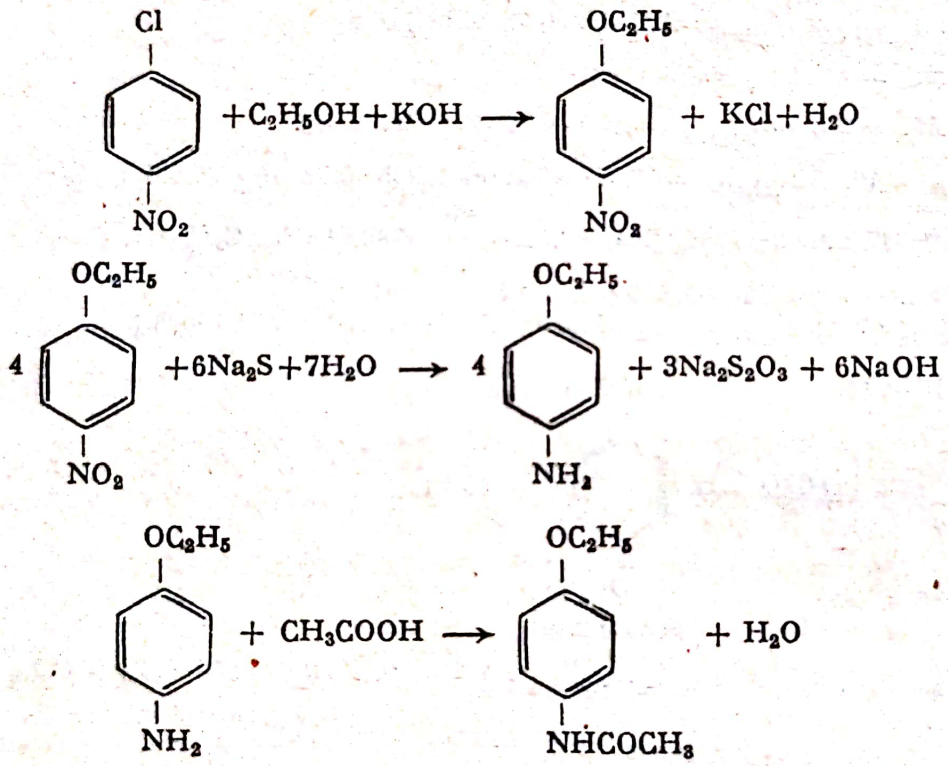
Aplicînd relațiile (1-27) și (1-28), rezultă:

$$\rho = \frac{(100-c)\cdot 28 + (100-c)\cdot 36{,}5 + c\cdot 64{,}5}{(200-c)\cdot 100\cdot 22{,}4\cdot \frac{293}{273}} \cdot 100 = \frac{268{,}3}{200-c} \text{ kg/m}^3$$

2) Dintr-un m^3 (c.n.) amestec gazos de reactanți se convertesc $\frac{1{,}1c}{100}$ m^3, producînd $\frac{1{,}1c \cdot 64\text{-}5}{100 \cdot 44{,}8} = 15{,}837 \cdot 10^{-3}c$ kg C_2H_5Cl

Probleme propuse

1. Fabricarea fenacetinei poate avea loc și conform următoarei succesiuni de reacții:



Procesul implică etapele:

I. *Obținerea 4-nitrofenetolului*; are loc prin încălzirea la 78—80°C a 4-nitroclorbenzenului cu soluție KOH 40 %, în exces de alcool etilic (servește și ca solvent) și în prezența oxidului de cobalt drept catalizator. Știind că se lucrează un amestec 4-nitroclorbenzen: KOH = 1 : 1 (molar), se cere: 1) Care sînt cantitățile de reactanți consumate pentru formarea a 157,5 kg 4-nitrofenetol? 2) Masa 4-nitrofenetolului rezultat/kmol de 4-nitroclorbenzen, dacă $\eta = 87$ %.

II. *Reducerea 4-nitrofenetolului*; se realizează cu o soluție de sulfură de sodiu conținînd 240 g Na_2S/l, la 120°C, utilizînd un exces Na_2S de 50 % față de cantitatea stoechiometrică necesară. Se cere: 1) Volumul soluției de Na_2S consumată pentru reducerea unui kmol de 4-nitrofenetol. 2) Masa fenetidinei obținute/kmol de 4-nitrofenetol, dacă $\eta = 65$ %. 3) Normalitatea soluției de sulfură de sodiu utilizată în proces.

III. *Acetilarea 4-fenetidinei*. La încălzirea 4-fenetidinei cu acid acetic, în raport molar de 1 : 5, cu distilarea continuă a apei formate, are loc acetilarea cu randament practic de 100 %. Se cere: 1) Concentrația acidului acetic, dacă final se efectuează distilarea totală a părții lichide din masa de reacție. 2) Randamentul global de fabricare al fenacetinei.

Scanned with OKEN Scanner

2. Se fabrică clorură de etil, utilizată ca anestezie sub numele de kelen, prin tratarea alcoolului etilic cu acid clorhidric gazos uscat (barbotat în masă), în prezența clorurii de calciu anhidre, care are rolul de a lega apa rezultată din reacție. Se cere: 1) Raportul molar necesar al reactanților, știind că clorura de calciu absoarbe eficace apa pînă la formarea $CaCl_2 \cdot 4H_2O$. 2) Concentrația procentuală de masă a clorurii de etil în amestecul lichid de reacție după o conversie de 79% a etanolului și masa de etanol necesară/kg de clorură de etil astfel fabricat.

3. Cloroformul farmaceutic, utilizat ca narcotic, se fabrică prin următoarea succesiune de reacții:

$$CH_3CH_2OH + CaOCl_2 \longrightarrow CH_3CHO + CaCl_2 + H_2O$$

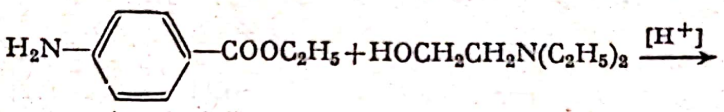
$$2CH_3CHO + 6CaOCl_2 + 3H_2O \longrightarrow 2CCl_3CHO + 3CaCl_2 + 3Ca(OH)_2 + 3H_2O$$

$$2CCl_3CHO + Ca(OH)_2 \longrightarrow 2CHCl_3 + (HCOO)_2Ca$$

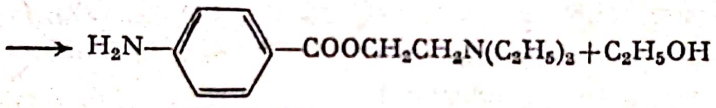
Se cere: 1) Să se determine cantitățile necesare de etanol și clorură de var/tona de cloroform fabricat, dacă $\eta = 80$ %. 2) Masa formiatului de calciu rezultat ca deșeu/kg cloroform fabricat.

4. O variantă de fabricare a novocainei (anestezic local) constă în efectuarea unei reacții de transesterificare între anestezină (esterul etilic al acidului 4-aminobenzoic) și N, N-dietilaminoetanol; randamentul reacției este de 65 %. La rîndul său, N, N-dietilaminoetanolul se prepară prin tratarea etilenclorhidrinei cu dietilamină:

$$HOCH_2CH_2Cl + HN(C_2H_5)_2 \xrightarrow{-HCl} HOCH_2CH_2N(C_2H_5)_2$$



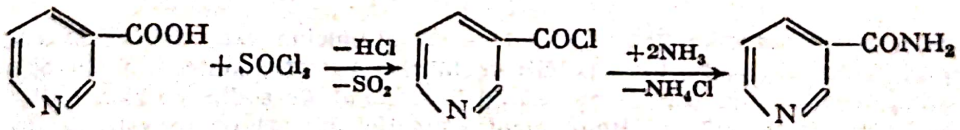
Anestezină



Novocainǎ

Se cere: 1) Știind că randamentul de obținere a N, N-dietilaminoetanolului este de 94 % față de etilenclorhidrină, să se stabilească randamentul global de fabricare a novocainei față de etilenclorhidrină. 2) Cantitățile de reactanți necesare pentru fiecare din cele două faze ale procesului, la fabricarea a 141,6 kg novocainǎ și cantitățile de HCl și C_2H_5OH rezultate.

5. Se fabrică vitamină PP (antipelagroasă) prin transformarea acidului nicotinic în clorură acidă, cu ajutorul clorurii de tionil, urmată de tratare cu amoniac în exces, în scopul obținerii nicotinamidei:

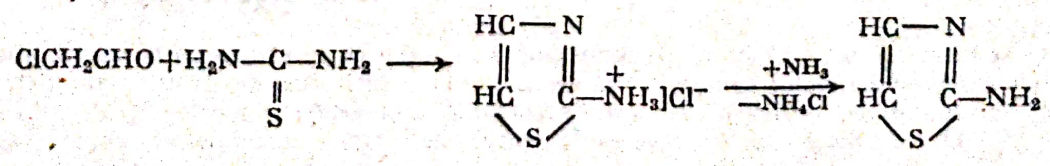


Vitamina PP

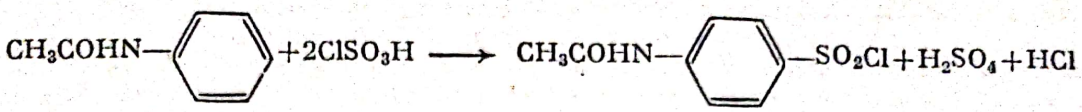
Se cere: 1) Cantitatea de clorură de tionil necesară pentru prelucrarea a 172,2 kg acid nicotinic, știind că se ia în exces de 20 % față de cantitatea stoechiometrică. 2) Masa amestecului de HCl și SO_2 eliminat după o conversie de 95 % a acidului nicotinic. 3) Dacă clorura acidă rezultată se transformă integral în nicotinamidă, să se calculeze cantitatea de amoniac consumată și masa produsului format.

6. O metodă de fabricare a sulfatiazolului implică următoarele etape:

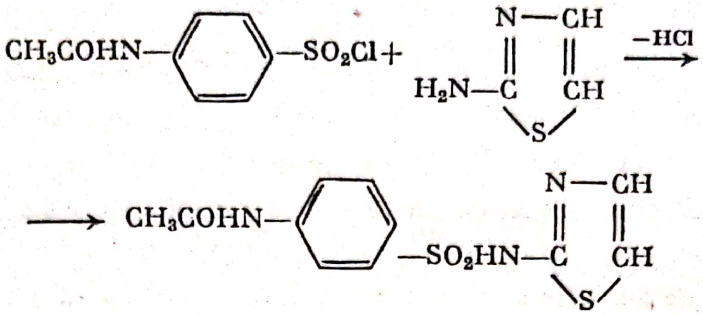
I. *Obținerea 2-aminotiazolului*



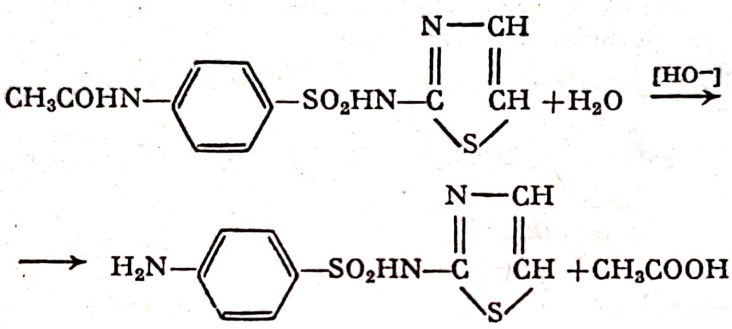
II. *Obținerea clorurii acidului sulfanilic*



III. *Acilarea 2-aminotiazolului*



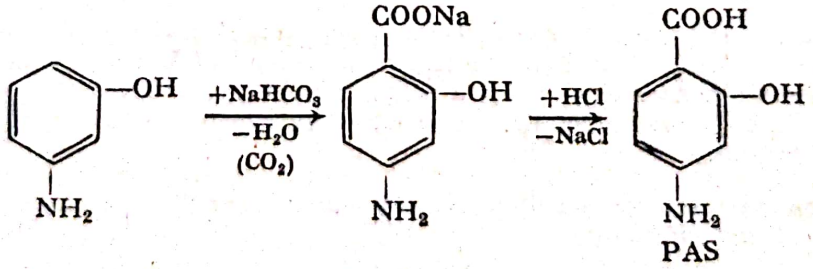
IV. *Hidroliza*



Sulfatiazol

Se cere: 1) Cantitatea necesară de tiouree/kg de 2-aminotiazol sintetizat pentru un randament de 76 % al primei etape. 2) Consumul de acid clorsulfonic, conținînd 3 % H_2SO_4, pentru sulfoclorurarea unui kmol de acetanilidă și volumul (c.n.) de HCl degajat. 3) Considerînd că sulfoclorurarea acetanilidei are loc total, iar izolarea sulfoclorurii rezultate se face cu o pierdere de 4 % din aceasta, să se determine cantitatea de produs practic obținut la prelucrarea a 124,2 kg acetanilidă. 4) Randamentul global de fabricare a sulfatiazolului pentru etapele de acilare (III) și hidroliză (IV), dacă cu 4-N-acetilaminobenzensulfoclorura obținută la punctul 3) se obțin final 220,711 kg produs de 99 % puritate.

7. Acidul 4-aminosalicilic (PAS; asociat cu streptomicină este indicat în diferite forme de tuberculoză evolutivă cu bacili sensibili) se fabrică printr-o sinteză Kolbe-Schmitt, prin tratarea 3-aminofenolului, în soluție apoasă de bicarbonat de sodiu, cu bioxid de carbon sub presiune (5—10 at), la 90—115°C. Randamentul reacției de carboxilare este de 75 %.

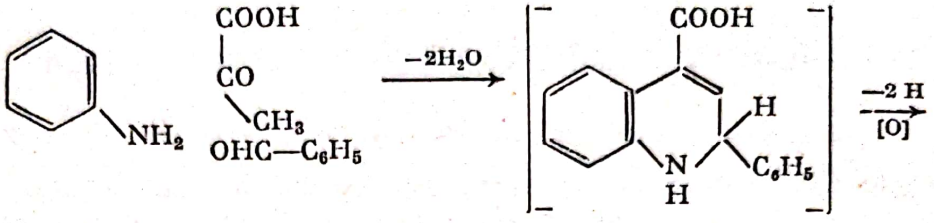


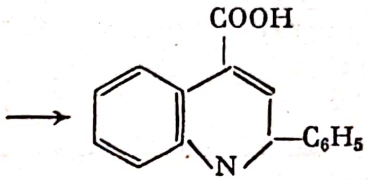
PAS

Știind că se lucrează cu un kmol de 3-aminofenol și că $NaHCO_3$ se utilizează în raport stoechiometric cu 3-aminofenolul, ca soluție 30 %, se cere: 1) Cantitatea de soluție $NaHCO_3$ 30 % necesară în fabricație și masa de 4-aminosalicilat monosodic format. 2) Cantitatea de soluție HCl 32 % consumată de 3-aminofenolatul de sodiu nereacționat pentru izolarea

prin precipitare și filtrare a 3-aminofenolului din masă. 3) Masa PAS-ului obținut după acidularea puternică a filtratului de la separarea 3-aminofenolului nereacționat, filtrare și uscare, dacă pierderile la manipularea produsului sînt de 2 %.

8. La fabricarea atofanului (acid 2-fenilchinolin-4-carboxilic; medicament utilizat mai ales în tratamentul gutei) se utilizează drept materii prime anilina, acidul piruvic și benzaldehida, în raport echimolecular; reacția are loc în mediu de alcool etilic, cu un randament de 78 %:



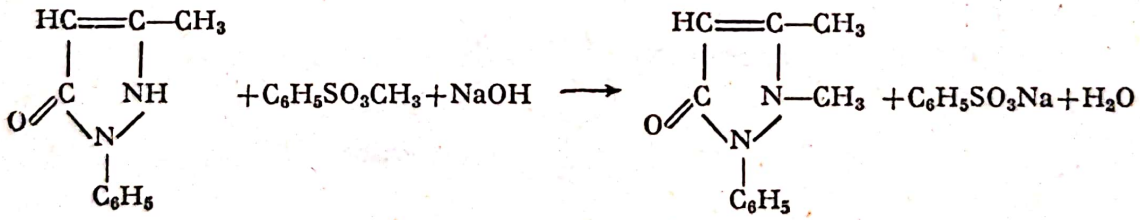


Atofan

Se cere: 1) Stabilirea cantităților necesare de materii prime/kmol de atofan fabricat. 2) Masa totală de alcool etilic necesară fabricării a 547,8 kg atofan, știind că anilina se introduce în reacție ca soluție 7 % în alcool, iar soluția acidului piruvic și benzaldehidei împreună conține 70 % alcool.

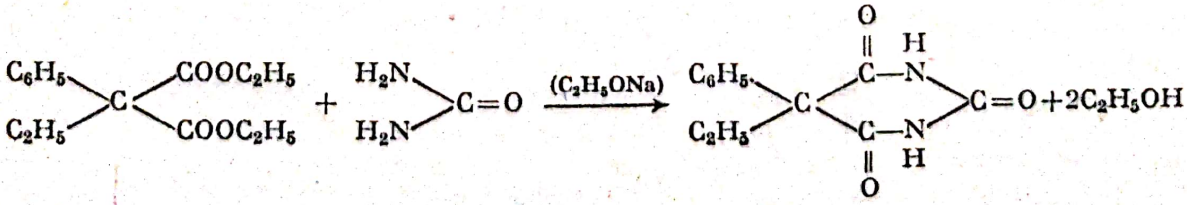
9. Se fabrică 325 kg aspirină (acid acetilsalicilic)/șarjă, prin tratarea a 325 kg acid salicilic cu 400 kg anhidridă acetică, în prezență de H_2SO_4 catalizator. Se cere: 1) Raportul molar al reactanților. 2) Randamentul de fabricație. 3) Excesul de anhidridă acetică (în kmoli).

10. Antipirina (1-fenil-2,3-dimetil-5-pirazolona; antipiretic și analgezic) se fabrică din 1-fenil-3-metil-5-pirazolonă prin tratare cu un agent de metilare, de exemplu benzensulfonat de metil (alți agenți: dimetilsulfat, bromură sau iodură de metil), în alcool metilic ca solvent și în prezența unei substanțe bazice care să neutralizeze acidul format:



Produsul format se extrage cu un solvent (benzen, clorbenzen, dicloretan) și se purifică prin recristalizare din apă sau alcool. Se cere: 1) Cantitatea de benzensulfonat de metil de puritate 94 % necesară metilării totale a 226,2 kg 1-fenil-3-metil-5-pirazolonă, dacă 10 % se pierde prin reacție cu hidroxidul de sodiu. 2) Cantitatea de soluție NaOH 32 % consumată. 3) Masa antipirinei fabricate, dacă pierderile la operațiile de extracție și purificare sînt de 30 %.

11. O posibilitate de fabricare a luminalului (acid feniletilbarbituric; sedativ și hipnotic) constă în condensarea feniletilmalonatului de etil cu uree, în alcool etilic ca solvent și în prezența etoxidului de sodiu drept catalizator



Luminal

Final se distilă alcoolul etilic sub vid, se diluează masa cu apă, se extrage esterul nereacționat cu benzen, apoi se acidulează faza apoasă pentru neutralizare, rezultînd luminalul, care se separă prin filtrare. Știind că s-au obținut 116 kg de luminal, cu o umiditate de 60% și că sinteza a avut loc cu un randament de 92% față de ester, se cere: 1) Stabilirea cantităților necesare de reactanți (raport molar ester : uree=1 : 2,5) 2) Masa alcoolului etilic rezultat din reacție.

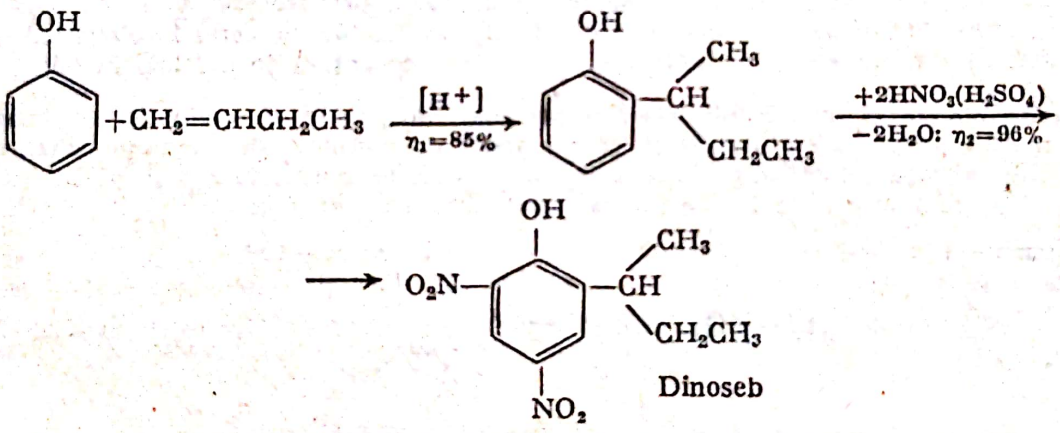
4.18. TEHNOLOGIA PRODUSELOR FITOFARMACEUTICE

Produsele fitofarmaceutice servesc pentru combaterea bolilor plantelor (boli cauzate de microbi, virusuri, ciuperci), dăunătorilor care le atacă micșorînd astfel recolta (insecte, păianjeni, rozătoare etc.) și a buruienilor. După scopul utilizării lor, produsele fitofarmaceutice se împart în: insecticide, fungicide, erbicide și rodenticide.

Compușii fitofarmaceutici au structuri variate, sinteza lor acoperind o gamă variată de procese fundamentale.

Probleme rezolvate

1. La fabricarea dinosebului (insecticid) au loc următoarele reacții:



Se cere: 1) Cantitatea de fenol și volumul (c.n.) de 1-butenă, de puritate 62 % (în volume, restul fiind butan), necesare/tona de dinoseb fabricat. 2) Compoziția procentuală volumetrică a amestecului gazos rezultat în urma alchilării fenolului.

3) Cantitatea de amestec sulfonitric, cu un conținut de 26 % HNO_3, necesar/tona de dinoseb fabricat, știind că se lucrează cu un exces de 1 % HNO_3 față de cantitatea stoechinmetrică necesară

Rezolvare

$$M_{C_6H_5OH}=94;\ M_{C_{10}H_{12}N_2O_5}=240;\ M_{HNO_3}=63.$$

$$1)\ m_{C_6H_5OH/tonă}=\frac{1\,000}{240}\cdot 94\cdot\frac{100}{85}\cdot\frac{100}{96}=479{,}983\ \text{kg}.$$

$$V_{C_4H_8\ 62\ \%/tonă}=\frac{1\,000}{240}\cdot 22{,}4\cdot\frac{100}{62}\cdot\frac{100}{85}=184{,}482\ \text{m}^3.$$

Scanned with OKEN Scanner

2) $V_{C_4H_{10}}=184{,}482\cdot 0{,}38=70{,}103$ m³; $V_{C_4H_{10}}=184{,}482-70{,}103=114{,}379$ m³, din care se consumă $114{,}379\cdot 0{,}85=97{,}222$ m³, rămînînd $114{,}379-97{,}222=17{,}157$ m³ C_4H_8 nereacționată. $V_{total}=70{,}103+17{,}157=87{,}26$ m³.

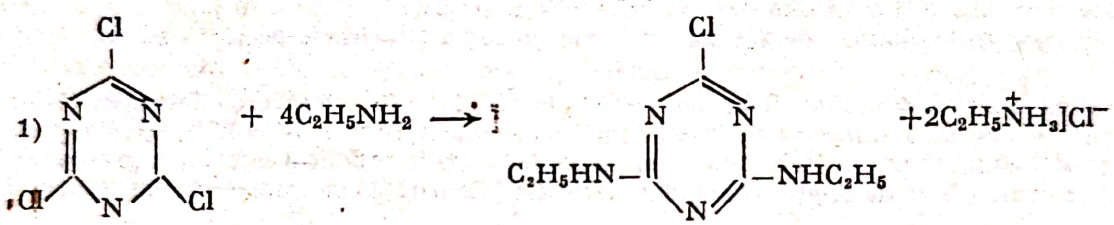
$$\%\,C_4H_8=\frac{17{,}157}{87{,}26}\cdot 100=19{,}66 \text{ și } \%\,C_4H_{10}=100-19{,}66=80{,}34$$

3) $$m=\left[\frac{1\,000}{240}\cdot\frac{109}{96}\cdot 2\cdot 1{,}01\cdot 63\cdot\frac{100}{26}\right]=2\,124{,}4 \text{ kg}$$ amestec sulfonitric cu 26 % HNO_3.

2. La fabricarea simazinului (erbicid) se lucrează cu clorură de cianuril, soluție 35 % $C_3N_3Cl_3$ în acetonă și etilamină, soluție apoasă 40 % $C_2H_5NH_2$. Se cere: 1) În cazul unui raport stoechiometric al reactanților, care este raportul de masă al celor două soluții introduse în reactorul de sinteză? 2) Considerînd conversia totală a reactanților în simazin, care este consumul de etilamină/kmol de simazin fabricat, dacă recuperarea etilaminei din clorhidratul acesteia rezultat se face în proporție de 85 %? 3) Consumul de etilamină/kmol de simazin fabricat, dacă reacția s-ar efectua în prezența carbonatului de calciu.

Rezolvare

$$M_{C_3N_3Cl_3}=184{,}5;\quad M_{C_2H_5NH_2}=45$$

1) 

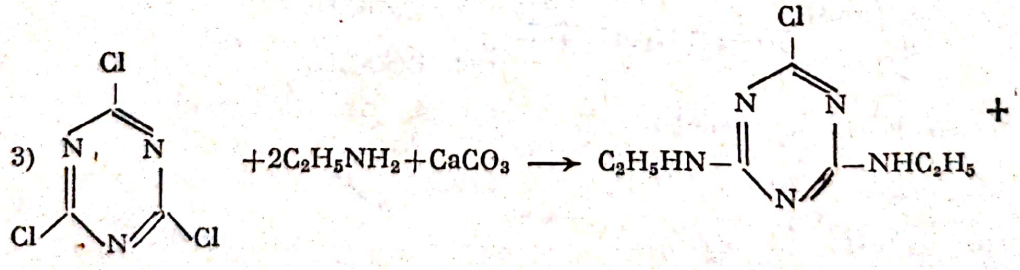
Simazin

La 1 kmol clorură de cianuril corespund 4 kmoli $C_2H_5NH_2$ $m_{sol.\ C_3N_3Cl_3\ 35\%}=184{,}5:\frac{100}{35}=$

$=527{,}142$ kg; $m_{sol.\ C_2H_5NH_2\ 40\%}=4\cdot 45\cdot\frac{100}{40}=450$ kg; $m_{sol.C_3N_3Cl_3\ 35\%}:m_{sol.C_2H_5NH_2 40\%}=$

$=527{,}142:450=1{,}171:1$

2) $m_{C_2H_5NH_2/kmol}=(2+2\cdot 0{,}15)\cdot 45=103{,}5$ kg

3) 

$$+CaCl_2+CO_2\uparrow+H_2O$$

$m_{C_2H_5NH_2/kmol}=2\cdot 45=90$ kg.

Probleme propuse

1. Se fabrică hexaclorciclohexan barbotînd prin 318 kg benzen, conținînd în emulsie 100 l soluție de NaOH 40 % ($\rho=1{,}438$ kg/l), 254 m³ (c.n.) Cl_2, menținînd prin răcire temperatura între −4 și 10°C. La terminarea clorurării rezultă o suspensie de cristale de hexaclorciclohexan. După antrenarea excesului de benzen se obțin 950 kg hexaclorciclohexan brut (amestec de izomeri). Se cere: 1) Randamentul de fabricare al hexaclorciclohexanului brut față de clor și față de benzen.

2) Raportul molar NaOH : Cl_2 (barbotat). 3) Masa benzenului antrenat (neglijînd faptul că ar putea avea loc alte reacţii secundare). 4) Ştiind că separarea izomerului γ se realizează pe baza solubilităţii sale mari, în raport cu ceilalţi izomeri, în alcool etilic 96 %, să se calculeze conţinutul în izomer γ al hexaclorciclohexanului brut, dacă din extractul alcoolic precipită, cu randament de 87 %, 123 kg izomer γ.

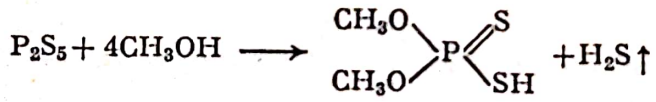
2. La fabricarea DDT-ului (4,4'-diclordifeniltriclor-etan; insecticid) se utilizează drept materii prime cloral : clorbenzen : acid sulfuric în raport molar de 1 : 2,25: 15. Ştiind că se utilizează 295 kg de cloral/şarjă şi că din sinteză rezultă 510,48 kg DDT, se cere: 1) Randamentul de fabricaţie. 2) Cantităţile de clorbenzen şi acid sulfuric 98 % H_2SO_4 necesare/şarjă 3) Masa talcului necesar pentru prepararea prin amestecare cu DDT-ul obţinut/şarjă a unui produs tipizat, cu 6% DDT.

3. Diclordonul (Acidul 2,4-diclorfenoxiacetic; erbicid) rezultă prin tratarea 2,4-diclorfenoxidului de sodiu cu acid monocloracetic. Ştiind că 2,4-diclorfenolul necesar rezultă prin clorurarea directă a fenolului, se cere: 1) Masa de fenol care trebuie supusă clorurării în vederea fabricării unei tone de 2,4-diclorfenol, dacă în urma reacţiei de clorurare rezultă un amestec care conţine 85 % 2,4-diclorfenol şi 15 % 2,6-diclorfenol, iar randamentul de izolare al 2,4-diclorfenolului pur din amestec este de 95 % .2) Dacă se prelucrează 300 kg 2,4-diclorfenol/şarjă în vederea obţinerii soluţiei de 2,4-diclorfenoxid de sodiu şi se lucrează cu cantitatea dublă faţă de cea stoechiometrică necesară de NaOH ca soluţie 15 %, să se exprime concentraţia procentuală a masei rezultate. 3) Cantitatea de acid cloracetic necesară/şarjă, dacă în fabricaţie se lucrează cu un raport echimolecular de 2,4-diclorfenoxid de sodiu şi acid cloracetic.

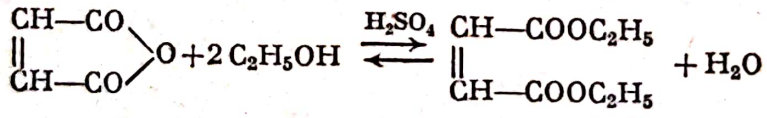
4. Se fabrică hexaclorciclohexan (HCH; insecticid) prin clorurarea fotochimică aditivă a benzenului, cu un randament de 79 %. Ştiind că produsul brut conţine 13 % izomer γ, care se izolează din amestec cu $\eta = 80\%$ şi că acesta reprezintă 3 % în produsul comercial, se cere: 1) Consumul de benzen/tona de produs comercial fabricat. 2) Cantitatea de izomer γ izolat/tona de HCH brut.

5. Malationul este un insecticid valoros, a cărui fabricare implică următoarele etape:

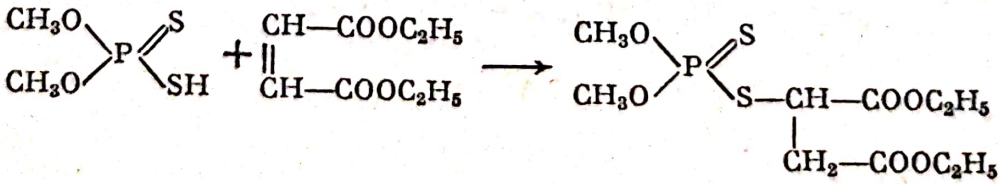
I. *Fabricarea acidului o-dimetilditiofosforic*



II. *Fabricarea esterului dietilic al acidului maleic*



III. *Obţinerea malationului (adiţia)*



Considerînd că se fabrică 5 kmoli de malation/şarjă, randamentul adiţiei acidului *o*-dimetilditiofosforic la esterul dietilic al acidului maleic fiind de 94 %, se cere: 1) Să se stabilească cantităţile de reactanţi necesare/şarjă în faza de adiţie. 2) Dacă la fabricarea acidului *o*-dimetilditiofosforic se lucrează cu un raport molar $P_2S_5 : CH_3OH$ de $1 : x$, randamentul fiind de 98 %, să se calculeze masa de CH_3OH necesară/şarjă. 3) Volumul (c.n.) H_2S degajat. 4) La esterificarea anhidridei maleice se atinge un randament de 94 %, prin distilarea continuă a apei rezultate din reacţie. Să se calculeze masa necesară de anhidridă maleică/tona de dietilmaleat fabricat.

Scanned with OKEN Scanner

6. Dibutilftalatul se întrebuinţează ca insectifug şi ca plastifiant în industria maselor plastice. La fabricarea sa se utilizează ca materii prime anhidrida ftalică şi *n*-butanolul, în prezenţa H_2SO_4 drept catalizator, folosind un exces de 30% butanol faţă de cantitatea stoechiometrică necesară. Ştiind că pentru procedeul discontinuu, care are loc cu eliminarea apei ca azeotrop, separarea şi reintroducerea butanolului în circuit, randamentul este de 95%, se cere: 1) Raportul molar al reactanţilor. 2) Consumurile specifice/tona de ester fabricat, dacă recircularea butanolului are loc cu un randament de 98%. 3) Ştiind că acidul sulfuric 98% H_2SO_4 utilizat drept catalizator reprezintă 1% din masa iniţială de reacţie, să se stabilească cantitatea de soluţie Na_2CO_3 10% necesară pentru neutralizarea aciditătii/tona de ester fabricat.

7. Fungicid valoros, criptodinul (clorura de etilmercur) se obţine conform următoarei succesiuni de reacţii:

$$2\,Na(Hg) + 2\,C_2H_5Br \xrightarrow{-2\,NaBr} Hg(C_2H_5)_2 + \xrightarrow{HgCl_2} 2\,C_2H_5HgCl$$

Amalgam — Criptodin

Se cere: 1) Să se stabilească cantităţile de bromură de etil şi clorură mercurică consumate/tona de clorură de etilmercur fabricată. 2) Ştiind că produsul se condiţionează prin amestecare cu pulberi minerale, adăugate în cantitate de 40 de ori mai mare, să se calculeze cantitatea de clorură de etil necesară preparării a 2,05 tone de fungicid.

8. Pentaclorfenolul, utilizat ca bactericid şi fungicid, se prepară prin hidroliza parţială a hexaclorbenzenului, la 140°C sub presiune, cu soluţie de hidroxid de sodiu. Ştiind că se utilizează cantitatea stoechiometrică necesară de NaOH, se cere: 1) Cantitatea de soluţie NaOH 40% consumată/tona de hexaclorbenzen reacţionat. 2) Consumul de soluţie H_2SO_4 49%/tona de pentaclorfenol format, pentru punerea în libertate a acestuia din pentaclorfenolatul de sodiu rezultat în urma reacţiei de hidroliză a hexaclorbenzenului.

9. Prin încălzirea la fierbere în soluţie apoasă a clorhidratului de 1-naftilamină cu sulfocianură de amoniu, are loc formarea cu un randament de 90% a 1-naftiltioureei („Antu"), utilizată ca rodenticid. La un raport echimolecular al reactanţilor, se cere: 1) Puritatea produsului preparat, ştiind că acesta înglobează după filtrare, spălare şi uscare, 5% din 1-naftilamina nereacţionată. 2) Cantitatea necesară de sulfocianură de amoniu/kg de „antu" fabricat.

4.19. TEHNOLOGIA TENSIDELOR

În categoria tensidelor, denumite şi „agenţi activi de suprafaţă" sau „agenţi superficial activi", sînt incluşi o mare varietate de compuşi chimici, care, acumulîndu-se la suprafeţele de separaţie, sînt capabili să modifice puternic, chiar în concentraţii foarte mici, proprietăţile superficiale ale lichidelor în care se dizolvă. După diferitele lor utilizări, agenţii activi de suprafaţă se împart în: detergenţi, agenţi de udare, agenţi de emulsionare, agenţi de dispersare, agenţi de spumare etc.

Toate aceste produse prezintă o structură moleculară asimetrică, compusă din două părţi: una nepolară, sau slab polară (rest de hidrocarbură) şi alta puternic polară (ionizabilă sau neionizabilă). După natura grupării polare, tensidele se clasifică în: tenside anionice, cationice, neionice şi amfotere. Fabricarea lor implică procese fundamentale ca: hidroliză, alchilare, sulfonare, esterificare, oxidare, reducere, condensare etc.

Scanned with OKEN Scanner

Probleme rezolvate

1. Alchilsulfonaţii (Mersolaţii) se obţin prin hidroliza alcalină a sulfoclorurilor corespunzătoare, fabricate la rîndul lor prin tratarea n-alcanilor cu SO_2 şi Cl_2, luaţi în raport molar de 1 : 1,1, în prezenţa luminii ultraviolete. Pentru reducerea ponderii disulfoclorurilor în amestec se lucrează la temperatură scăzută (25—30°C). Amestecul de reacţie conţine: 30% monosulfocloruri, 5% disulfocloruri, restul fiind hidrocarburi nereacţionate. Considerînd că se supune reacţiei un amestec conţinînd cantităţi echimoleculare de *n*-alcani C_{11}, C_{12} şi C_{13}, se cere: 1) Volumul (c.n.) de SO_2 şi Cl_2 care trebuie introdus în reactorul de sinteză/tona de n-alcani, considerînd conversia SO_2 totală. 2) Compoziţia în procente volumetrice a gazelor care părăsesc reactorul. 3) Dacă masa rezultată în urma hidrolizei cu soluţie NaOH 10% se supune decantării, se izolează *n*-alcanii nereacţionaţi. Neglijînd pierderile, să se calculeze masa de *n*-alcani recuperată/tona de *n*-alcani introdusă în sinteză. 4) Conversia *n*-alcanilor. 5) Consumul de soluţie NaOH 10%/tona de *n*-alcani supusă sulfoclorurării. 6) Randamentul global de fabricare al alchilmonosulfonatului de sodiu, neţinînd seama de recircularea *n*-alcanilor nereacţionaţi.

Rezolvare

1) $C_nH_{2n+2}+SO_2+Cl_2 \longrightarrow C_nH_{2n+1}SO_2Cl+HCl\uparrow$

$C_nH_{2n+2}+2SO_2+2Cl_2 \longrightarrow C_nH_{2n}(SO_2Cl)_2+2HCl\uparrow$

$n_{C_{11}}=n_{C_{12}}=n_{C_{13}}$. Rezultă că masa moleculară medie a amestecului celor trei alcani este $M_{C_nH_{2n+2}}=170$; $n_{C_{12}H_{26}/\text{tonă}}=\dfrac{1\,000}{170}\approx 5{,}8823$ kmoli.

Amestecul final conţine:

x=kmoli $C_{12}H_{25}SO_2Cl$ (M=268,5)

y=kmoli $C_{12}H_{24}(SO_2Cl_2)_2$ (M=367)

5,8823—x—y kmoli $C_{12}H_{26}$ nereacţionat.

$m_{\text{reacţie}}=268{,}5x+367y+(5{,}8823-x-y)\cdot 170=1\,000+98{,}5x+197y$ kg

$$\begin{cases} \dfrac{268{,}5x}{1\,000+98{,}5x+197y}=0{,}3 \\ \dfrac{367y}{1\,000+98{,}5x+197y}=0{,}05 \end{cases}$$

De unde:

$x=1{,}294$

$y=0{,}157$

$V_{SO_2/\text{tonă}}=(1{,}294\cdot 2\cdot 0{,}157)\cdot 22{,}4=36{,}0192$ m³

$V_{Cl_2/\text{tonă}}=36{,}0192\cdot 1{,}1=39{,}6211$ m³

2) $V_{Cl_2\ \text{nereacţionat}}=39{,}6211-36{,}0192=3{,}6019$ m³

$V_{HCl\ \text{format}}=V_{SO_2\ \text{reacţionat}}=36{,}0192$ m³

$V_{\text{total}}=36{,}0192+3{,}6019=39{,}6211$ m³

$\%\,SO_2=\dfrac{36{,}0192}{39{,}6211}\cdot 100=90{,}909\%$, $\%\,Cl_2=9{,}091\%$

3) $(5{,}8823-1{,}294-0{,}157)\cdot 170=753{,}321$ kg

4) $\text{Conv.}=\dfrac{1\,000-753{,}321}{1\,000}\cdot 100=24{,}66\%$

Scanned with OKEN Scanner

5) $C_nH_{2n+1}SO_2Cl+2NaOH \longrightarrow C_nH_{2n+1}SO_3Na+NaCl+H_2O$

$C_nH_{2n}(SO_2Cl)_2+4NaOH \longrightarrow C_nH_{2n}(SO_3Na)_2+2NaCl+2H_2O$

$$m_{\text{sol. NaOH 10\%/tonă}} = \frac{(2\cdot 1{,}294+4\cdot 0{,}157)\cdot 40\cdot 100}{10} = 1\,286{,}4 \text{ kg}$$

6) $\eta = \frac{1{,}294}{5{,}8823}\cdot 100 \approx 21{,}998.$

2. Se fabrică naftenat de cobalt pornind de la acizi naftenici, conținînd x echivalenți-gram grupări acide/kg. Procesul constă în transformarea acizilor naftenici în săruri de sodiu (naftanat de sodiu), prin tratare cu o soluție apoasă fierbinte conținînd 2% NaOH; apoi, prin adăugarea unei soluții 1,5% sulfat de cobalt, luat în raport stoechiometric, are loc precipitarea naftenatului de cobalt, utilizat drept catalizator solubil în hidrocarburi și ca agent sicativ în industria materialelor peliculogene. Se cere: 1) Masa soluției de NaOH 2% necesară pentru neutralizarea unui kg de acizi naftenici. 2) Concentrația în naftanat de sodiu a soluției rezultate. 3) Masa naftenatului de cobalt fabricat/kg acizi naftenici, dacă $\eta=100\%$. 4) Concentrația procentuală de masă a soluției reziduale după separarea naftenatului de cobalt.

Rezolvare

1) $RCOOH+NaOH \longrightarrow RCOONa+H_2O;$ $M_{NaOH}=40$

$$m_{\text{NaOH 2\%/kg}} \frac{40x\cdot 100}{2} = 2\,000x \text{ g} = 2x \text{ kg}$$

2) $m_{\text{soluție}}=(1+2x)\text{kg};$ $m_{\text{naftenat Na}}=1\,000+(23-1)x=(1\,000+22x)\text{g}$

$$\%\text{ naftenat de sodiu} = \frac{1+0{,}022x}{1+2x}\cdot 100$$

3) $2RCOONa+CoSO_4 \longrightarrow (RCOO)_2Co+Na_2SO_4;$ $M_{Co}=59;$ $M_{Na_2SO_4}=142$

$$m_{\text{naftenat de Co/kg}}=1\,000+\left(\frac{59}{2}-1\right)x=(1\,000+28{,}5x)\text{g}$$

4) $M_{CoSO_4}=155;$ $m_{\text{sol.}CoSO_4\ 1{,}5\%}=\frac{x}{2}\cdot 155\cdot\frac{100}{1{,}5}=5\,166{,}666x$ g

$m_{\text{final reacție}}=1+2x+5{,}1666x=(1+7{,}1666x)\text{kg};$

$m_{\text{sol. reziduală}}=1+7{,}1666x-1-0{,}0285x=7{,}1381x$ kg

$$m_{Na_2SO_4}=\frac{142x}{1\,000\cdot 2}=0{,}071x \text{ kg};\quad \%\,Na_2SO_4=\frac{0{,}071x}{7{,}1381x}\cdot 100=0{,}994$$

Probleme propuse

1. Se fabrică alchilbenzensulfonat de sodiu, utilizînd ca materii prime benzenul și dodecena, rezultată prin dehidrogenarea dodecanului. Se cere: 1) Care sînt consumurile specifice/tona de alchilbenzensulfonat de sodiu fabricat, dacă randamentul reacției de alchilare este de 88%, iar al celei de sulfonare de 99%? 2) Cît dodecan trebuie dehidrogenat ($\eta=69\%$) pentru a obține dodecena consumată/tona de alchilbenzensulfonat de sodiu fabricat?

2. 6, 6′-Dinaftilmetan-2, 2′-disulfonatul de amoniu, utilizat ca agent de dispersie în industria textilă, se poate fabrica astfel: Se încălzesc într-o autoclavă, sub agitare, 200 kg naftalină și 200 kg acid sulfuric 98% H_2SO_4, timp de 5 h. Apoi, masa de reacție se diluează

Scanned with OKEN Scanner

cu apă și la 80°C se adaugă 107 kg soluție apoasă 30% formaldehidă. După terminarea reacției, masa se neutralizează cu soluție NH_3 25% cînd dinaftilmetansulfonatul de amoniu precipită. Randament global de fabricație, $\eta=87\%$. Se cere: 1) Raportul molar al reactanților. 2) Considerînd că la sulfonare conversia naftalinei este totală și știind că rezultă 96% izomer β și 4% izomer α (care nu reacționează cu formaldehida), să se calculeze randamentul reacției acidului 2-naftalinsulfonic cu formaldehida. 3) Masa soluției NH_3 25% consumată numai de acidul 6, 6'-dinaftilmetan-2, 2'-disulfonic.

3. Se supun sulfatării x kmoli de alcooli grași/șarjă, lucrînd cu un raport molar alcool : $H_2SO_4=1:1{,}9$. Știind că se utilizează acid sulfuric 98% H_2SO_4, se cere: 1) Masa de acid sulfuric 98% H_2SO_4 necesară/șarjă. 2) Concentrația fazei anorganice la sfîrșitul reacției.

4. Se supune sulfatării un amestec de alcooli grași saturați, conținînd 15% C_{10}, 40% C_{12}, 30% C_{14} și 15% C_{16} (în procente de masă), prin tratare cu acid clorsulfonic. Se cere: 1) Numărul total de kmoli de alcooli grași dintr-o tonă de amestec. 2) Masa de acid clorsulfonic consumat pentru sulfatarea unei tone de amestec și volumul (c.n.) HCl degajat.

5. Pentru sulfatarea a 1 340 kg amestec de alcooli grași, conținînd 64% alcool cetilic ($C_{16}H_{33}OH$) și 36% alcool oleic ($C_{18}H_{35}OH$) se utilizează 938 kg acid sulfuric 98% H_2SO_4. Se cere: 1) Raportul molar al celor doi alcooli din amestec. 2) Masa soluției NaOH 25% necesară pentru neutralizarea masei, considerînd conversia alcoolilor totală.

6. Se fabrică clorură de laurildimetilbenzilamoniu, tratînd 900 kg alcool lauric sulfatat ($C_{12}H_{25}OSO_3H$) cu 600 kg soluție apoasă de $(CH_3)_2NH$ 28%, la temperatura de 180°C și presiunea de 17 at, timp de două ore. Produsul de reacție se condensează în continuare cu clorură de benzil la 110°C. Se cere: 1) Compoziția masei de reacție după prima etapă, considerînd $\eta=100\%$. 2) Masa de clorură de laurildimetilbenzilamoniu fabricată/șarjă, dacă $\eta=90\%$.

7. Se supun polietoxilării 800 kg alcool oleic, în prezența hidroxidului de sodiu (0,01 moli NaOH raportat un mol de alcool), utilizînd 262,68 kg oxid de etilenă gazos. Considerînd că alcoolul și etilenoxidul se consumă total, se cere: 1) Masa de NaOH necesară/șarjă. 2) Gradul mediu de etoxilare.

8. Prin alchilarea dodecilaminei cu clorură de metil, rezultă un amestec conținînd 95% sare cuaternară și 5% amină terțiară. Se cere: 1) Consumul de dodecilamină/tona de amestec. 2) Volumul (c.n.) de HCl degajat/tona de amestec. 3) Cantitatea necesară de clorură de metil/tona de amestec, știind că s-a lucrat cu un exces de 75%.

9. La etoxilarea di-dodecilaminei se realizează un grad mediu de etoxilare egal cu 6. Se cere: 1) Consumul de etilenoxid/tona de di-dodecilamină. 2) Masa produsului etoxilat fabricat/tona de di-dodecilamină.

10. Se fabrică „Igepon T" (oleilmetiltaurină), produs cu importante proprietăți superficial-active, prin tratarea sării de sodiu a metiltaurinei cu clorură de oleil:

$$CH_3NHCH_2CH_2SO_3Na + CH_3(CH_2)_7CH{=}CH(CH_2)_7COCl \xrightarrow[-NaCl;-H_2O]{+NaOH} \underset{\displaystyle CO(CH_2)_7CH{=}CH(CH_2)_7CH_3}{\overset{\displaystyle CH_3NCH_2CH_2SO_3Na}{|}}$$

Igepon T

Dacă în proces se pornește de la 1 288 kg soluție 20% sare de sodiu a metiltaurinei, se cere: 1) Cantitatea de clorură de oleil, știind că se adaugă în exces de 35% față de cea stoechiometric necesară. 2) Cantitatea de soluție NaOH 10% necesară, cunoscînd raportul molar $C_3H_8NO_3SNa$: NaOH = 1 : 1,07. 3) Cantitatea de produs obținută, dacă randamentul reacției este de 100%, iar pierderile la izolare sînt de 3%.

Scanned with OKEN Scanner

RĂSPUNSURI

Capitolul 1.1

1. N : O=7 : 8 și N%=46,66; O%=53,33; Cr : O=13 : 6 și Cr%=68,42, O%=31,58. Fe : O : H=28 : 16 : 1 și Fe%=62,22, O%=35,55, H%=2,22; H : P : O=3 : 31 : 48 și H%=3,66, P%=37,80, O%=58,54; Na : Si : O=23 : 14 : 24 și Na%=37,70, Si%=22,95, O%=39,34; Mg : Cl : H : O=24 : 71 : 12 : 96 și Mg%=11,82, Cl%=34,98, H%=5,91, O%=47,29; C : H=6 : 1 și C%=85,71, H%=14,29; C : H : O=6 : 1 : 4 și C%=54,54, H%=9,09, O%=36,36; C : H : N=24 : 7 : 14 și C%=53,33, H%=15,55, N%=31,11; C : H : O : S=36 : 3 : 24 : 16 și C%=45,57, H%=3,80, O%=30,38, S%=20,25. **2.** CH_3OH; C : H : O=3 : 1 : 4; C%=37,5, H%=12,5, O%=50. **3.** Mg; Mg : C : O=2 : 1 : 4; Mg%=28,57, C%=14,29, O%=57,14. **4.** C : H : O : N=72 : 5 : 14 : 32; C%=58,54, H%=4,06, O%=26,02, N%=11,38; 40 mg O_2. **5.** % Cu=52, % Zn=48. **6.** P : O=31 : 24 și P%=56,36, O%=43,64; 0,6. **7.** $CH_3CH_2O^-Na^+$; C%=35,30, H%=7,35, O%=23,53, Na%=33,82. **8.** 3,2 g O_2. **9.** 200 g. **10.** H : S : O=1 : 16 : 24.

Capitolul 1.2

1. P_2O_6, MnO_2, $Ca(OH)_2$, $HClO_4$, $MgSO_3$, $CaCl_2 \cdot 6\,H_2O$, C_5H_{12}, C_3H_6, C_3H_4, C_6H_6, $C_2H_2Cl_2$, C_2H_6O, C_3H_6O, $C_2H_4O_2$, $C_2H_2O_2$, CH_3NO_2. **2.** Co_3S_4. **3.** CH_3CH_2OH; 28,62 mg H_2O. **4.** CH_3CHO, **5.** Al; Al : S : O=9 : 16 : 32 și Al%=15,79, S%=28,07, O%=56,14. **6.** C_2H_4, $C_6H_5CH_2CH_3$. $C_6H_5CH{=}CH_2$. **7.** C_4H_8. **8.** C_6H_5OH. **9.** CH_4, C_2H_4 și C_3H_4. **10.** C_3H_6. **11.** C_2H_4; cu 380,9%. **12.** NH_4NO_3, N_2O, H_2O; 7,2 g H_2O. **13.** $C_3H_8O_2$; $HOCH_2CH(OH)CH_3$, $HOCH_2CH_2CH_2OH$; **14.** 11,34 g Na_2SO_3, 22,44 g $NaHSO_3$, 55,62 g H_2O. **15.** C_7H_{16} și $C_6H_5CH_3$. **16.** CH_3COCH_3; 71,29% $CH_3COCH_2CH_3$ și 28,71% CH_3COCH_3. **17.** CH_3CHO și CH_3CH_2OH. **18.** Ca; CaS_2, CaS_3. **19.** C_2H_5Cl, $C_2H_5OC_6H_5$. **20.** $SbCl_5$, $SbCl_3$.

Capitolul 1.3

1. 101,167 g; 73,5 g; 111,5 g; 126,5 g; 78 g; 111 g. **2.** 98 g; 73 g; 21 g. **3.** $\frac{1}{2}$ mol $SnCl_2$, $\frac{1}{2}$ mol Hg_2Cl_2; $\frac{1}{6}$ mol $K_2Cr_2O_7$, 1 mol KI; 1 mol $FeCl_2$. **4.** 18,667, Fe_2O_3. **5.** 49; H_2SO_4. **6.** 19,667 g, 16 g; Co_2S_3. **7.** 15 g; H_3AsO_4. **8.** 20; Ca. **9.** 3 g; CO_2. **10.** 127; CuI. **11.** 32,5 g; Zn. **12.** 18,667 g; Fe. **13.** 63; HNO_3. **14.** 12; $MgCO_3$, MgO. **15.** 56 g; $CdCl_2$; 95,6% Zn și 4,4% Cd. **16.** 10,333 g; P. **17.** Sn; 59,5 g. **18.** 10,2 g; V_2O_5. **19.** Pb; 103,5 g. **20.** Ca, O, CaO, $Ca(OH)_2$, $CaSO_4$; 20 g, 8 g, 28 g, 34 g, 68 g; 28 g CaO.

Capitolul 1.4

1. 1 at. **2.** 1,12 at, 1,964 g CO_2; 0,694 at, 2,596 g (Cl_2+aer). **3.** 3,32 at. **4.** 15°C. **5.** 3,158 at; CO. **6.** 23,293 g/l, 16,572 g/l, 19,105 g/l. **7.** 13 226 l. **8.** $6{,}023 \cdot 10^{24}$, $4{,}76 \cdot 10^{27}$, $6{,}023 \cdot 10^{24}$, $6{,}019 \cdot 10^{24}$. **9.** 98,74% CO_2, 0,63% Kr și 0,63% Xe. **10.** p_{CO}=0,8 at, p_{O_2}=0,4 at, p_{N_2}=2,4 at. **11.** 80%. **12.** 27,647 l H_2. **13.** 1 : 3, ex. $N_2+3H_2 \rightarrow 2NH_3$, exces: 2 moli N_2 sau

Scanned with OKEN Scanner

2 moli H_2; 3 : 1, ex: $3H_2+CO \rightarrow CH_4+H_2O$, exces: 2 moli H_2 sau 2 moli CO; 1 : 1, ex: $2\,CH_2=CH_2+2H_2 \rightarrow 2CH_3—CH_3$, exces: 2 moli etenă sau 2 moli H_2. **14.** $4{,}9 \cdot 10^{-2}$ l C_4H_8 (ciclobutan). **15.** % CO_2=5,88, % CO=3,92, % H_2O (vapori)=19,61, % N_2=70,59; $\rho°$=1,204 g/l, d_{aer}=0,93. **16.** % H_2=20, % CO=40, % CH_4=40; M_{am}=18. **17.** C_3H_6. **18.** C_2H_2. **19.** % C_2H_6=40,65, % C_2H_4=59,35. **20.** 3,2 m^3 C_2H_2, 11,2 m^3 H_2, 1,6 m^3 CH_4. **21.** 333,617 m^3. **22.** C_3H_6; 75%. **23.** 15 g H_2, 14 at; 120 g O_2. **24.** $p_{C_4H_{10}}$=378,784 mm Hg, p_{O_2}=685,216 mm Hg; $p_{C_4H_{10}}$=272,969 mm Hg, p_{CO_2}=421,609 mm Hg. **25.** 1,25 l CO_2. **26.** p_{N_2}=3,606 at, p_{H_2}=24,041 at. **27.** a) $9{,}64 \cdot 10^{27}$ atomi Cl b) $6{,}61 \cdot 10^{27}$ atomi Cl c) $7{,}23 \cdot 10^{27}$ atomi Cl **28.** a) 1,26 at; se scot 74,76 g O_2 din rezervor b) 1,112 at; se introduc 135,517 g O_2 în rezervor. **29.** 17,426 at. **30.** 112 l aer. **31.** 60% CH_4, 10% CO, 30% N_2. **32.** 2,26% SO_2, 16,83% O_2, 80,91% N_2. **33.** Inițial: % NO=22,22, % N_2=62,22, % O_2=15,56 Final: % NO_2=25, % N_2=70, % O_2=5. **34.** 60,437 m^3. **35.** 442,25 g.

Capitolul 1.5

1. 9,97%, 2,78 m, 5,56 n, 0,111 g/ml, x_{NaOH}=0,047, x_{H_2O}=0,953. **2.** 20,1%, 1,48 m, 2,96 n 1,55 molală, 0,2412 g/ml. **3.** 9,98%, 1,32 molală. **4.** 110,5 g. **5.** 86,611 kg. **6.** 230,7 g. **7.** ≈50°C. **8.** ≈15°C și 140 g. **9.** 0,482 moli; 37,34% și 43,57%. **10.** 35,25 l; 0,131 m. **11.** 781,75 g. **12.** La 30°C: 80, 33% CO, 14,82% CH_4 și 4,85% C_2H_6; la 5°C: 80,36% CO, 14,8% CH_4 și 4,84% C_2H_6; se desorb ≈3,47 ml amestec gazos din soluție. **13.** 0,875 l .**14.** 187,165 l; 98% CH_3OH; $\rho^{15°}$=0,80144 g/ml. **15.** 0,095 l. **16.** 3,53 kcal/mol. **17.** 4,66°. **18.** 22,9°C. **19.** 3,96 kg; 11,11 molală. **20.** ΔH_d=+0,705 kcal/mol; Q=+423 kcal; ≈2,05 tone apă. **21.** 2,436 kg. **22.** ΔH_h=—23,6 kcal/mol. **23.** ΔH_s=—15,9 kcal/mol. Δt=+0,2°; ΔH_h=—18,75 kcal/mol. **24.** 4 893,617 kg apă; 3106,383 kg soluție NaOH 37,6%. **25.** 190,5 g. **26.** 490,9 kg apă; 500,9 kg sol. glucoză 0,01 molală. **27.** 100 ml sol. zahăr 1,1 m și 500 ml apă. **28.** 32,5%. **29.** 43,74 ml. **30.** 1194,5 g; 508,8 g. **31.** a) 37,3 ml, b) 186,5 ml, c) 458,9 ml. **32.** a) 2 l și 8 l, b) 8,667 g. **33.** 0,5 l și 1,5 l. **34.** 0,8 l și 0,2 l. **35.** 42,895 l și 42,924 l. **36.** 1 002 g și 2 004 g; 575 ml. **37.** 13,6 kg și 6,4 kg. **38.** 12 kg și 4 kg. **39.** 13,626 kg și 46,374 kg. **40.** 10,925 kg și 29,075 kg. **41.** 1,5 g/ml. **42.** 23,83 g. **43.** 3,7%; 0,961 molală. **44.** a) 6n, b) 6n, c) 1,2 n, d) 4 n. **45.** a) 59,49%, b) 12,56%; 4 075,7 g. **46.** NaOH. **47.** a) 62,5 ml, b) 33,2 ml, c) 18,9 ml, d) 79,8 ml, e) 81,6 ml, f) 20,2 ml. **48.** 34,826% și 56,174%; 0,482 și 0,518. **49.** 1 : 0,28; 0,41 n. **50.** 0,45%; 39,13 ml. **51.** 0,357 n HCl și 0,714 n $BaCl_2$. **52.** $x_{H_2SO_4}$=0,032, x_{HNO_3}=0,019 și x_{HCl}=0,062. **53.** 258,4 g. **54.** 193,6 g și 20,64%. **55.** 117,494 kg HNO_3 98%, 220,017 kg H_2SO_4 96% și 662,489 kg acid uzat. **56.** 1 000 g. **57.** 79,2 g și 160,8 g; 6,92 n. **58.** 20 moli; 15,4% Na_2CO_3 și 12,2% $NaHCO_3$. **59.** 50% NO_2 și 50% N_2O_5. **60.** 20,49 g/l și 0,348 molală. **61.** 4,81% Na_2CO_3 și 3,81% $NaHCO_3$; 4,91% Na_2CO_3 și 1,85% NaOH. **62.** 20,8 g; 20,61%HCl și 4,26%$ZnCl_2$. **63.** 5%, 15%, 25% și 35%. **64.** $C_6H_5SO_3H$, KOH; 0,914 molală $C_6H_5SO_3K$. **65.** 23,536 mm Hg. **66.** 20%. **67.** 90; $HOCH_2CH_2COOH$ (acid β-hidroxipropionic) și $CH_3CH(OH)COOH$ (acid α-hidroxipropionic, acid lactic). **68.** 499,320 mm Hg. **69.** 116; HOOC—CH=CH—COOH (acid maleic sau acid fumaric). **70.** 247,5 g. **71.** S_8. **72.** 4,075 g. **73.** 35,444°C. **74.** 76°C **75.** 2,813%. **76.** $m_{C_6H_{12}}$: m_{CH_3OH}=62,5 : 1. **77.** V_{H_2O} : $V_{C_2H_5OH}$=4,653 : 1. **78.** K_c=40. **79.** 250 g benzen; 3,954°C. **80.** Δt_B(=0,993°)<Δt_A(=0,905°); $mol_s(A)$=2 și $mol_s(B)$=0,904. **81.** P_4. **82.** 342; —1,36°C. **83.** 58; OHC—CHO (glioxalul). **84.** 62; $HOCH_2—CH_2OH$ (glicolul). **85.** 46,3°C. **86.** $C_{14}H_{10}$. **87.** $CH_3CH_2NH_2$. **88.** $C_{10}H_{18}$ (decalina). **89.** 1,922 at. **90.** 0,005 g/ml. **91.** 108; $CH_3C_6H_4OH$ (*o*-, *m*- sau *p*-crezol). **92.** 0,3 g. **93.** π_B/π_A=1,261. **94.** $C_6H_{14}O_4$, HO—$(CH_2—CH_2—O)_3$—H (trietilenglicol). **95.** 2,74°C. **96.** 742,9 mmHg. **97.** i=1,86; f_0=0,93. **98.** f_0=0,512. **99.** 0,148 at. **100.** t_s=—6,785°C.

Capitolul 1.6

1. %$CaCO_3$=54,35 și %$NaHCO_3$=45,65; %CaO=51,38 și %Na_2CO_3=48,62. **2.** %C_6H_6=69,3 și %$C_6H_5CH_3$=30,7. **3.** 11,6 mg; %Al=99,866 și %Fe=0,134; %Al=99,91 și %Fe=0,09. **4.** FeO : Fe_2O_3=1 : 2 (molar); a=2,04; 1 400 g Fe. **5.** %$MgCl_2$=17,048, %$CaCl_2$=19,919, %$FeCl_3$=14,580 și %H_2O=48,453. **6.** % tetralină =48,9 și % decalină =51,1. **7.** $m_{CH_3Cl} \approx (6{,}58\,a—362)$ g, $m_{C_2H_5Cl} \approx (462—6{,}58\,a)$ g; a=70,3% (CH_3Cl) . . . 55,1% (C_2H_5Cl). **8.** %$CaCO_3$=31,08, % CaO=42,27 și % impurități=26,64. **9.** % Na_2SO_4=69,61 și % K_2SO_4=30,39. **10.** 2 kmoli C_6H_6 și 1,2 kmoli $C_{10}H_8$. **11.** 6,32 g $KMnO_4$, 15,76 g K_2MnO_4, 6,96 g MnO_2 și 0,4 g

Scanned with OKEN Scanner

impurități. **12.** 0,2 moli CH_3NH_2 și 0,01 moli $(CH_3)_2NH$. **13.** 5,8 g CH_3COCH_3 și 1,8 g $CH_3COCH_2CH_3$. **14.** 0,025 moli CS_2 și 0,125 moli CO. **15.** cazul I: 0,2 g H_2 și 9,6 g O_2; cazul II: 0,7 g H_2 și 1,6 g O_2: 0,1 moli H_2O vapori și 0,25 moli O_2 (cazul I) sau H_2 (cazul II) în exces. **16.** Cu: CuO=4 : 5 (în părți). **17.** Zn : ZnS=2 : 5 (molar). **18.** $MgCl_2$: $MgCl_2 \cdot 6H_2O$: $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$=1 : 2 : 3 (molar); 4,305 g AgCl; % $Mg(NO_3)_2$=1,726. **19.** CaC_2 : Al_4C_3=1 : 2 (molar); % $CaCl_2$=1,9, % $AlCl_3$=18,27 și % HCl (exces)=7,78. **20.** a) % HCOOH=33,8 și % $(COOH)_2$=66,2; b) % CO=66,7 și % CO_2=33,3; c) 91,866 % H_2SO_4. **21.** 49,55 %. **12.** 97,7 %. **23.** 0,5 moli AgBr și 0,2 moli AgJ. **24.** 5,935 %. **25.** inițial FeS : SiO_2=15 : 1 (molar); final FeS : Fe_2O_3 : SiO_2= 3 : 6 : 1 (molar). **26.** $CH_3COONa \cdot 3H_2O$: HCOONa=3 : 5 (molar). și 58,33 % H_2. **28.** $CuSO_4 \cdot 5H_2O$: $FeSO_4 \cdot 7H_2O$=1 : 2 (molar).

Capitolul 1.7

1. 0,061 moli/l.min. **2.** De 1,7 ori. **3.** 0,12 moli/l.min; $\tau_{1/2}$=3,33 min. **4.** ordinul II. **5.** k=9,4 $\cdot 10^{-2}$ min^{-1}. **6.** 1 269,2 mmHg. **7.** 1,91 ore **8.** 1) 4,32 $\cdot 10^{-3}$ moli/l.min, 2) 0,15, 3) 256,72 min. **9.** De 1,87 ori; **10.** 1) 0,0185 moli/l, 2) 213,93 ore, 3) η=0,63. **11.** 1) k=40 $h^{-1} \cdot mol^{-1} \cdot l$=666,67 $min^{-1} \cdot mol^{-1} \cdot ml$, 2) E=2 965,5 cal/mol; γ=1,15; k_{50}=52,9 $h^{-1} \cdot mol^{-1} \cdot l$. **12.** 1) γ=2,88, 2) k=5,26 $\cdot 10^{15}$ $l \cdot mol^{-1} \cdot h^{-1}$. **13.** 1) ordinul I; 2) 14,85 min. **14.** 3,35 $mmHg^{-1} \cdot min^{-1}$. **15.** 1) 7 min, 2) 0,148 moli/l · h. **16.** E=3 111,4 cal/mol; k_0=45,9 s^{-1} $(mol/l)^{-2}$. **17.** 0,0126 moli/l.min. **18.** 10,14 kcal/mol. **19.** E=12,96 kcal/mol; k_0=5,94 $\cdot 10^7$ $l \cdot mol^{-1} \cdot min^{-1}$. **20.** γ=2,01; k_{37}=2,412 $\cdot 10^{-2}$ $l \cdot mol^{-1} min^{-1}$.

Capitolul 1.8

1. —60,1 kcal/mol. **2.** —621,22 kcal. **3.** —317,77 kcal/mol. **4.** —94,05 kcal/mol. **5.** —13,66 kcal/mol. **6.** 29 kcal/mol. **7.** —32,22 kcal/mol. **8.** —1 268,75 kcal. **9.** —456,28 kcal. **10.** 4,48 m^3 aer. **11.** —56,79 kcal/mol; —48,57 kcal/mol; 4,52 kcal/mol. **12.** 23,7 $\cdot 10^3$ kcal. **13.** —49 kcal/mol. **14.** 13,46 kcal/mol NaOH. **15.** —1 491,26 kcal/mol. **16.** —936,24 kcal/mol. **17.** —24,35 kcal/mol. **18.** —26,365 kcal/mol. **19.** 1 413,3°K; —13,89 kcal/mol N_2. **20.** $\Delta H_{(T)}$=—10 000—0,218 T+ +2,845 $\cdot 10^{-3} T^2$—0,97 $\cdot 10^{-6} T^3$ cal/mol.

Capitolul 1.9

1. K_c=2,16. **2.** K_c=0,4 **3.** $K_p = \dfrac{x^2(a+b-x)^3}{(a-0{,}5x)^2(b-1{,}5x)^3 p^3}$ **4.** C_{NO}=2,5 $\cdot 10^{-4}$ moli/l; C_{N_2} = C_{O_2}=1,49 $\cdot 10^{-2}$ moli/l. **5.** 1) $K_p = K_c(RT)^{-1} = K_x p^{-1}$; 2) $K_p = K_c = K_x$; 3) $K_p = K_c(RT) = K_x p$; 4) $K_p = K_c = K_x$; **6.** K_p=0,16; K_x=0,033 **7.** $p_{PCl_3} = p_{Cl_2}$ = 1,315 at; p_{PCl_5} = 0,97 at. **8.** $\alpha = \dfrac{K_p}{K_p + p}$ · **10.** 1) de 1,4 ori, 2) p_{min}=125 at. **11.** 28 %. **12.** K_p=29,5. **13.** De două ori. **14.** Conversia ar crește cu 2,8 %. **15.** a) α=0,115 b) α=0,157. **16.** Indicație: Se scoate raportul molar $n_{CO_2} : n_{CO}$ din expresia constantei de echilibru: $K_p = \dfrac{p_{CO_2}}{p_{CO} \cdot p_{O_2}^{1/2}} = \dfrac{n_{CO_2} \cdot RT/V}{(n_{CO} \cdot RT/V)(n_{O_2} \cdot RT/V)^{1/2}}$ pentru cazurile în care volumul este V, respectiv $\dfrac{V}{2}$. Apoi se compară cele două rapoarte molare, ținînd seamă de faptul că valoarea constantei de echilibru este aceeași în ambele cazuri; raportul molar va crește cu 41,42 %. **17.** ΔH=—22,663 kcal/mol; reacția este exotermă. **18.** 1) endotermă 2) ΔH=37,388 kcal. **19.** Indicație: Ecuațiile constantei de echilibru sînt de forma: $\log K_p = \dfrac{a_1}{T} + a_2$. Derivînd în raport cu temperatura și comparînd cu ecuația lui van't Hoff, rezultă $-a_1 = \dfrac{\Delta H}{2{,}3 \cdot R}$. În consecință, ecuațiile pentru $a_1 > 0 (\Delta H < 0)$ corespund unor reacții exoterme și viceversa. Deci reacțiile a), c), f) sînt exoterme iar b), d) și e) sînt endoterme. **20.** 1) 44 095,6 cal 2) 35 300,4 cal.

Capitolul 1.10

1. $\alpha=0{,}012$; $7{,}253\cdot10^{21}$ particule. **2.** 0,9035. **3.** 0,7. **4.** 756,28 mm Hg; 100,79°C. **5.** 0,6935. **6.** $3{,}21\cdot10^{25}$ particule; 15,462 mm Hg. **7.** 0,62. **8.** $C'_{Na^+}=C'_{HO^-}=2{,}1$ ioni-g/l. **9.** $C'_{Fe^{3+}}=0{,}065$ ioni-g/l, $C'_{Cl^-}=0{,}195$ ioni-g/l. **10.** $C'_{Al^{3+}}=0{,}707$ inoi-g/l, $C'_{SO_4^{2-}}=1{,}061$ ioni-g/l. **11.** 0,25 n. **12.** $1{,}62\cdot10^{-5}$. **13.** 1,058. **14.** $\approx0{,}13$. **15.** 0,064. **16.** 0,1 n. **17.** $5{,}15\cdot10^{-7}$ n. **18.** 112,5 g apă; $1{,}25\cdot10^{-2}$ m. **19.** $C_{H_3O^+}=0{,}894\cdot10^{-4}$ ioni-g/l; $P_{dis}=4{,}472$. **20.** $\alpha=0{,}2$; $C_{H_3O^+}=0{,}02$ ioni-g/l. **21.** C_{HCOO^-} scade de 2,4 ori; $\alpha=1{,}75\cdot10^{-3}$. **22.** $C^+_{NH_4}=7{,}82\cdot10^{-2}$ ioni-g/l și $C_{HO^-}=2{,}25\cdot10^{-4}$ ioni-g/l; C_{HO^-} a scăzut de circa 1,86 ori. **23.** pH=1,9. **24.** $C_{HCOO^-}=18{,}925\cdot10^{-2}$ ioni-g/l; $C_{HCOOH}=1{,}075\cdot10^{-2}$ ioni-g/l; $\alpha=94{,}625\cdot10^{-2}$. **25.** pH=2,94; $C_{HO^-}=8{,}67\cdot10^{-12}$ ioni-g/l. **26.** $C_{H_3O^+}=0{,}426$ ioni-g/l. **27.** De circa 9,26 ori. **28.** 0,728 g/l. **29.** a) $HO^-+H^+\rightarrow H_2O$, b) $Cu^{2+}+H_2S\rightarrow\downarrow CuS+2H^+$, c) $S^{2-}+2H^+\rightarrow H_2S\uparrow$, d) $Cr_2O_7^{2-}+6I^-+14H^+\rightarrow2Cr^{3+}+3I_2+7H_2O$. **30.** a) $NaHCO_3+NaOH\rightarrow Na_2CO_3+H_2O$, b) $CuCl_2+2NaOH\rightarrow\downarrow Cu(OH)_2+2NaCl$, c) $CaCl_2+Na_2CO_3\rightarrow\downarrow CaCO_3+2NaCl$, d) $NH_4Cl+NaOH\rightarrow NH_3\uparrow+H_2O+NaCl$, e) $2KMnO_4+5H_2O_2+3H_2SO_4\rightarrow2MnO_2+5O_2\uparrow+8H_2O+K_2SO_4$. **31.** $1{,}33\cdot10^{-7}$ mol/l. **32.** Indicație: se compară solubilitățile celor două săruri; răspuns: $BaSO_4$ este de circa 751 ori mai puțin solubil decît $CaSO_4$. **33.** $C_{Ag^+}/C_{Hg^+}\approx10{,}2$. **34.** $C_{Pb^{2+}}=7{,}9\cdot10^{-7}$ ioni-g/l, **35.** $C_{F^-}=0{,}08$ ioni-g/l. **36.** pH$\approx$1,06. **37.** $K_s=4{,}8\cdot10^{-7}$. **38.** $\approx1{,}06$ m^3. **39.** De circa 40,77 ori **40.** $\alpha_h=1{,}18\cdot10^{-2}$; pH=11,07. **41** $7{,}56\cdot10^{-5}$. **42.** $\alpha_h=0{,}79\cdot10^{-4}$; pH=5,14. **43.** $K_h=3{,}08\cdot10^{-4}$; $\alpha_h=0{,}637$. **44.** pH=10,1; $C_{H_3O^+}=7{,}89\cdot10^{-11}$ ioni-g/l.

Capitolul 1.11

1. $F^0 \xrightarrow{+1e^-} F^-$ | 2 | 4

$O^{2-} \xrightarrow{-2e^-} 0^0$ | 1 | 2

$2F_2+SiO_2 \longrightarrow SiF_4+O_2$

2. $Cl^0 \xrightarrow{+1e^-} Cl^-$ | 3 | 6

$Fe^0 \xrightarrow{-3e^-} Fe^{3+}$ | 1 | 2

$3Cl_2+2Fe \longrightarrow 2FeCl_3$

3. $Cl^0 \xrightarrow{+1e^-} Cl^-$ | 1 | 2

$Br^- \xrightarrow{-1e^-} Br^0$ | 1 | 2

$Cl_2+2NaBr \longrightarrow Br_2+2NaCl$

4. $Cl^0 \xrightarrow{+1e^-} Cl^-$ | 1

$Cl^0 \xrightarrow{-1e^-} Cl^+$ | 1

$Cl_2+2NaOH \longrightarrow NaCl+NaClO+H_2O$

5. $Cl^0 \xrightarrow{+1e^-} Cl^-$ | 1 | 2

$Fe^{2+} \xrightarrow{-1e^-} Fe^{3+}$ | 1 | 2

$Cl_2+2FeCl_2 \longrightarrow 2FeCl_3$

6. $Cl^0 \xrightarrow{+1e^-} Cl^-$ | 4 | 8

$S^{2+} \xrightarrow{-4e^-} S^{6+}$ | 1 | 2

$4Cl_2+Na_2S_2O_3+5H_2O \longrightarrow Na_2SO_4+H_2SO_4+8HCl$

7. $Br^0 \xrightarrow{+1e^-} Br^-$ | 5 | 20

$P^0 \xrightarrow{-4e^-} P^{5+}$ | 1 | 4

$10Br_2+P_4 \longrightarrow 4PBr_5$

Scanned with OKEN Scanner

8. $I^0 \xrightarrow{+1e^-} I^-$ | 2
   $S^{2-} \xrightarrow{-2e^-} S^0$ | 1

$I_2 + H_2S \longrightarrow 2HI + S$

9. $Cl^- \xrightarrow{-1e^-} Cl^0$ | 2
   $Mn^{4+} \xrightarrow{+2e^-} Mn^{2+}$ | 1

$4HCl + MnO_2 \longrightarrow Cl_2 + MnCl_2 + 2H_2O$

10. $Cl^- \xrightarrow{-1e^-} Cl^0$ | 5 | 10
    $Mn^{7+} \xrightarrow{+5e^-} Mn^{2+}$ | 1 | 2

$16HCl + 2KMnO_4 \longrightarrow 5Cl_2 + 2KCl + 2MnCl_2 + 8H_2O$

11. $Fe^0 \xrightarrow{-2e^-} Fe^{2+}$ | 1
    $H^+ \xrightarrow{+1e^-} H$ | 2

$Fe + 2HCl \longrightarrow FeCl_2 + H_2$

12. $I^- \xrightarrow{-1e^-} I^0$ | 8
    $S^{6+} \xrightarrow{+8e^-} S^{2-}$ | 1

$8HI + H_2SO_4 \longrightarrow 4I_2 + H_2S + 4H_2O$

13. $I^- \xrightarrow{-1e^-} I^0$ | 1 | 2
    $N^{3+} \xrightarrow{+1e^-} N^{2+}$ | 1 | 2

$2HI + 2HNO_2 \longrightarrow I_2 + 2NO + 2H_2O$

14. $S^0 \xrightarrow{-6e^-} S^{6+}$ | 1
    $N^{5+} \xrightarrow{+1e^-} N^{4+}$ | 6

$S + 6HNO_3 \longrightarrow H_2SO_4 + 6NO_2 + 2H_2O$

15. $S^{2-} \xrightarrow{-2e^-} S^0$ | 2
    $S^{4+} \xrightarrow{+4e^-} S^0$ | 1

$2H_2S + SO_2 \longrightarrow 3S + 2H_2O$

16. $S^{2-} \xrightarrow{-6e^-} S^{4+}$ | 1 | 2
    $O^0 \xrightarrow{+2e^-} O^{2-}$ | 3 | 6

$2H_2S + 3O_2 \longrightarrow 2SO_2 + 2H_2O$

17. $S^{2-} \xrightarrow{-2e^-} S^0$ | 5
    $I^{5+} \xrightarrow{+5e^-} I^0$ | 2

$5H_2S + 2HIO_3 \longrightarrow 5S + I_2 + 6H_2O$

18. $S^- \xrightarrow{-3e^-} S^{2+}$ | 2 | 4
    $O^0 \xrightarrow{+3e^-} O^{2-}$ | 3 | 6

$2Na_2S_2 + 3O_2 \longrightarrow 2Na_2S_2O_3$

19. $S^{2-} \xrightarrow{-2e^-} S^0$ | 2
    $S^{4+} \xrightarrow{+4e^-} S^0$ | 1

$2Na_2S + Na_2SO_3 + 6HCl \longrightarrow 3S + 6NaCl + 3H_2O$

20. $Fe^{2+} \xrightarrow{-1e^-} Fe^{3+}$ | 2
    $O^0 \xrightarrow{+2e^-} O^{2-}$ | 1
    $S^- \xrightarrow{-5e^-} S^{4+}$ | 2 | 4
    $O^0 \xrightarrow{+2e^-} O^{2-}$ | 5 | 10

$2FeS_2 + 11O_2 \longrightarrow Fe_2O_3 + 4SO_2$

Scanned with OKEN Scanner

21. $S^{4+} \xrightarrow{-2e^-} S^{6+}$ | 1
$Cl^0 \xrightarrow{+1e^-} Cl^-$ | 2

$SO_2+Cl_2+2H_2O \longrightarrow H_2SO_4+2HCl$

22. $C^0 \xrightarrow{-4e^-} C^{4+}$ | 1
$S^{6+} \xrightarrow{+2e^-} S^{4+}$ | 2

$C+2H_2SO_4 \longrightarrow CO_2+2SO_2+2H_2O$

23. $Cu^0 \xrightarrow{-2e^-} Cu^{2+}$ | 1
$S^{6+} \xrightarrow{+2e^-} S^{4+}$ | 1

$Cu+2H_2SO_4 \longrightarrow CuSO_4+SO_2+2H_2O$

24. $Cd^0 \xrightarrow{-2e^-} Cd^{2+}$ | 1
$H^+ \xrightarrow{+1e^-} H^0$ | 2

$Cd+2HNO_3 \longrightarrow Cd(NO_3)_2+H_2$

25. $Cu^0 \xrightarrow{-2e^-} Cu^{2+}$ | 1
$N^{5+} \xrightarrow{+1e^-} N^{4+}$ | 2

$Cu+4HNO_3 \longrightarrow Cu(NO_3)_2+2NO_2+2H_2O$

26. $Fe^{2+} \xrightarrow{-1e^-} Fe^{3+}$ | 5 | 10
$Mn^{7+} \xrightarrow{+5e^-} Mn^{2+}$ | 1 | 2

$10FeSO_4+2KMnO_4+8H_2SO_4 \longrightarrow$
$\longrightarrow 5Fe_2(SO_4)_3+2MnSO_4+K_2SO_4+8H_2O$

27. $P^0 \xrightarrow{-5e^-} P^{5+}$ | 3 | 12
$N^{5+} \xrightarrow{+3e^-} N^{2+}$ | 5 | 20

$3P_4+20HNO_3+8H_2O \longrightarrow 12H_3PO_4+20NO$

28. $Al^0 \xrightarrow{-3e^-} Al^{3+}$ | 1 | 2
$H^+ \xrightarrow{+1e^-} H^0$ | 3 | 6

$2Al+2NaOH+6H_2O \longrightarrow 2Na[Al(OH)_4]+3H_2$

29. $Zn^0 \xrightarrow{-2e^-} Zn^{2+}$ | 1
$H^+ \xrightarrow{+1e^-} H^0$ | 2

$Zn+NaOH+2H_2O \longrightarrow Na[Zn(OH)_3]+H_2$
sau
$Zn+2NaOH+2H_2O \longrightarrow Na_2[Zn(OH)_4]+H_2$

30. $Mn^{2+} \xrightarrow{-5e^-} Mn^{7+}$ | 2
$Cl^+ \xrightarrow{+2e^-} Cl^-$ | 5

$2MnCl_2+5KClO+6KOH \longrightarrow 2KMnO_4+9KCl+3H_2O$

31. Reacțiile e), f), g) și h) sînt posibile. Reacția c) nu este posibilă. Reacțiile a), b) și d) sînt date greșit; corect, acestea trebuie scrise: a) $Ni+Ag(NO_3)_2 \rightarrow Ni(NO_3)_2+Ag$; b) $2Al+3H_2SO_4 \rightarrow$ $\rightarrow Al_2(SO_4)_3+3H_2$ și d) $3Hg+8HNO_3 \rightarrow 3Hg(NO_3)_2+2NO+4H_2O$. **32.** 40 g. **33.** I: $H_2S+{}^3/_2O_2$ $\rightarrow SO_2+H_2O$; II, IV: $SO_2+2H_2S \rightarrow 3S+2H_2O$; III: $S+O_2 \rightarrow SO_2$; V: $S+H_2 \rightarrow$ $\rightarrow H_2S$; VI: $SO_2+1/2O_2 \rightarrow SO_3$; VII: $2H_2SO_4+Cu \rightarrow SO_2+CuSO_4+2H_2O$; VIII: Na_2SO_4+ $2C \rightarrow Na_2S+2CO_2$.

34. a) $I^- \xrightarrow{-1e^-} I^0$ | 2
$O^{2-} \xrightarrow{+2e^-} 2O^{2-}$ | 1

$2KI+H_2O_2+H_2SO_4 \longrightarrow I_2+K_2SO_4+2H_2O$
H_2O_2 este oxidant

b) $Mn^{7+} \xrightarrow{+5e^-} Mn^{2+}$ | 2
$O_2^{2-} \xrightarrow{-2e^-} O_2$ | 5

$2KMnO_4+6HCl+5H_2O_2 \longrightarrow$
$\longrightarrow 2KCl+2MnCl_2+5H_2O+5O_2$
H_2O_2 este reducător

Scanned with OKEN Scanner

c) I^0	$\xrightarrow{5e}$	I^{5+}	2	$I_2+5H_2O_2 \longrightarrow 2HIO_3+4H_2O$
O_2^{2-}	$\xrightarrow{+2e^-}$	$2O^{2-}$	5	H_2O_2 este oxidant
d) N^{3+}	$\xrightarrow{-2e^-}$	N^{5+}	1	$HNO_2+H_2O_2 \longrightarrow HNO_3+H_2O$
O_2^{2-}	$\xrightarrow{+2e^-}$	$2O^{2-}$	5	H_2O_2 este oxidant
e) Cl^+	$\xrightarrow{+2e^-}$	Cl^-	1	$KClO+H_2O_2 \longrightarrow KCl+H_2O+O_2$
O_2^{2-}	$\xrightarrow{+2e^-}$	$2O^{2-}$	1	H_2O_2 este reducător.

35. $Mg \rightarrow Mg^{2+}+2e^-$ ($E^0=-2{,}34$ V); $Cu \rightarrow Cu^{2+}+2e^-$ ($E^0=+0{,}34$ V); $Ag \rightarrow Ag^+ + e^-$ ($E^0=+0{,}80$ V). Se vede că numai ionii Ag^+ pot fi reduși de Cu. Deci în primul caz Cu nu scoate Mg din $MgSO_4$. În al doilea caz plăcuța de cupru se acoperă cu paiete strălucitoare de argint, în timp ce soluția care era incoloră devine albăstuie, datorită ionilor cuprici hidratați. A avut loc reacția: $Cu+2Ag^+ \rightarrow Cu^{2+}+2Ag$. **36.** —1,073 V. **37.** În cazul a) potențialul de oxidare este cu 0,55 V mai mare decît cel din cazul b). **38.** $E \approx +1{,}237$ V $C_{H^+}=10^{-5}$ **39.** a) +0,682 V b) −0,51 V c) +0,666 V **40.** 1) (—) $Zn \mid Zn^{+}2NO_3^- \parallel Pb^{2+}2NO_3^- \mid Pb$ (+); 2) $E_p=0{,}634$ V.

41. 1) $Zn+2Ag^+ \longrightarrow Zn^{2+}+2Ag$, 2) $E_p=+0{,}8-(-0{,}76)+\frac{0{,}059}{2}\log\frac{0{,}18^2}{0{,}18}=+1{,}538$ V,

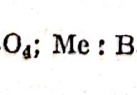
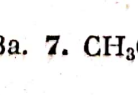
3) $C_{Zn^{2+}} \approx 0{,}27$ ioni-g/l și $C_{Ag}^{+} \approx 5{,}2 \cdot 10^{-27{,}44}$ ioni-g/l. **42.** $K_2Cr_2O_2+7H_2SO_4+6FeSO_4 \rightarrow$ $\rightarrow Cr_2(SO_4)_3+3Fe_2(SO_4)_3+K_2SO_4+7H_2O$; pentru calcularea lui K se are în vedere faptul că la echilibru, potențialele de electrod ale celor două cupluri redox vor fi egale ($E_2=E_1$). Valoarea găsită $K=10^{60}$, fiind foarte mare, demonstrează că reacția are loc aproape complet, înainte ca echilibrul să fie atins, ceea ce este confirmat și de experiență. **43.** $E=2{,}166$ V. **44.** Ag, Cu, Fe; O_2. **45.** $MgSO_4$: la catod $2H_2O \rightleftarrows \underset{Mg^{2+}}{2HO^-}+2H^+ \xrightarrow{+2e^-} 2H \rightarrow H_2$; la anod $2H_2O \rightleftarrows \underset{SO_4^{2-}}{2H^+}+$ $+2HO^- \xrightarrow{-2e^-} 2[HO] \rightarrow H_2O+1/2O_2$; $Pb(NO_3)_2$: la catod $Pb^{2+}+2e^- \rightarrow Pb$; la anod $2H_2O \rightleftarrows$ $\rightleftarrows \underset{NO_3^-}{2H^+}+2HO^- \xrightarrow{-2e^-} 2[HO] \rightarrow H_2O+1/2O_2$. **46.** La catod $H_2O \rightleftarrows \underset{Na^+}{HO^-}+H^+ \xrightarrow{+e^-} H \rightarrow$

$\rightarrow 1/2H_2$; $NaOH+Zn+2H_2O \rightarrow Na[Zn(OH)_3]+H_2$. La anod $H_2O \rightleftarrows \underset{NO_3^-}{H^+}+HO^- \xrightarrow{+e^-}$

$\rightarrow [OH] \rightarrow 1/2\ H_2O+1/4O_2$; $2HNO_3+Zn \rightarrow Zn(NO_3)_2+H_2$. **47.** În celula cu soluția de $FeCl_2$ se separă 1 501,111 g Fe și 1 903,194 g Cl_2; în celula cu soluția de $FeCl_3$ se separă 1 000,741 g Fe și 1 903,194 g Cl_2. **48.** 87,12% **49.** 95%. **50.** 1,6 A. **51.** 3,582 g. **52.** 0,125 m $AgNO_3$ și 0,125m $Cu(NO_3)_2$ **53.** RbBr, **54.** 2,45%; 76,42 g. **55.** 2,68 h. **56.** ≈5,81 h. **57.** 1) La catod $Cu^{2+}+2e^- \rightarrow Cu$; la anod $Cu-2e^- \rightarrow Cu^{2+}$; 87,5%, 2) ≈8,97 h, 3) ≈0,588 g impurități. **58.** 1) KCl, 2) 127,5 g Rb. **59.** 128,64 Ah. **60.** 93,36%. **61.** 473 440 A.

Capitolul 1.12

1. C_3H_4; $CH_3C \equiv CH$ (propina), $CH_2=C=CH_2$ (alena). **2.** 1,125 moli AgX; X : Cl; **3.** 9 g; Al. **4.** *A*: CH_3CH_2OH, *B*: CH_3COOH; 11,5 g. **5.** *A*: $CH_3CH_2CH_2CH_3$, *B*: $CH_2=CH-CH=CH_2$

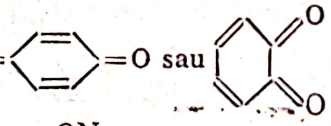
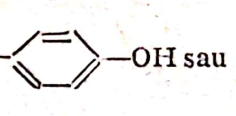
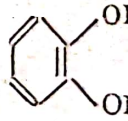
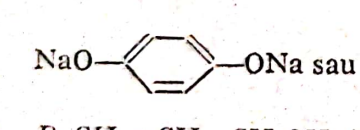
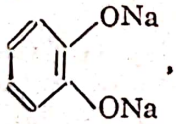
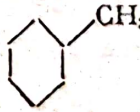
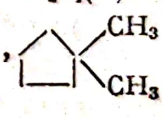
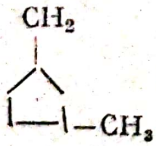
6. 2,33 moli $MeSO_4$; Me : Ba. **7.** CH_3COOH. **8.** *A*: ciclohexadiena ( sau ), *B*:

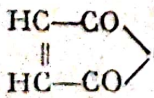
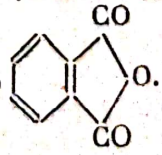
9. *A*: $CH_2=CH-CH=CH_2$, *B*: $BrCH_2-CH=CH-CH_2Br$, *C*: $CH_2=CH-CHBr-CH_2Br$.

10. *A*: , *B*: $CH_3CH_2CH=C(CH_3)_2$, *C*: ; **11.** *A*: Zn, *B*: S, *C*: ZnS, *D*: ZnO. *E*: $ZnSO_4$.

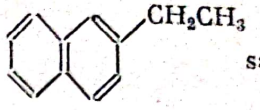
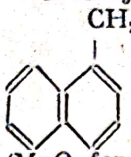
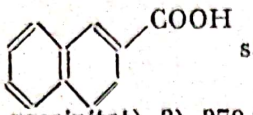
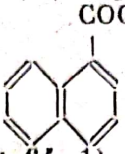
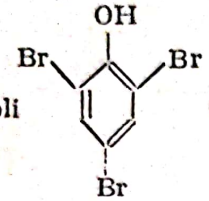
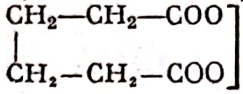
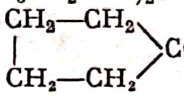
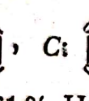
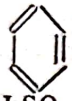
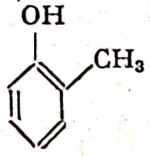
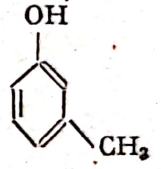
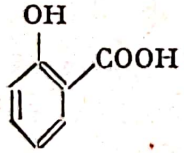
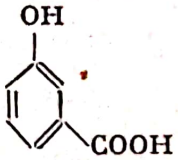
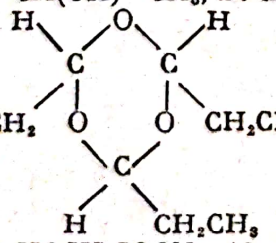
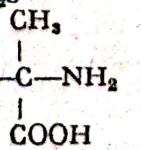
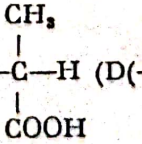
Scanned with OKEN Scanner

12. 1) $C_nH_{2n+2} \Rightarrow C_nH_{2n}+H_2$ și 2)$C_nH_{2n+2} \Rightarrow C_{n-1}H_{2n-2}+CH_4$; *A*: $(CH_3)_2CHCH_3$, *B*: $(CH_3)_2C=CH_2$ *C*: $CH_3CH=CH_2$; 36%. **13.** 1) FeS, 2) 88% FeS și 12% impurități, 3) 86,96% Fe_2O_3. **14.** *Me*: Fe, *A*: S, $MeCl_3$: $FeCl_3$, Me_xA_3 : Fe_2S_3. **15.** *A*: $NaHSO_4$, *B*: $Ba(OH)_2$, *C*: $BaSO_4$, *D*: $BaCO_3$, *E*: H_2SO_4, *F*: K_2SO_4, 197 g $BaCO_3$. **16.** 23 g $C_6H_5CH_3$; 81,66% H_2SO_4. **17.** *A*: SO_2, *B*: $Ca(OH)_2$, *C*: $CaSO_4$, *D*: CO_2, *E*: $Ba(OH)_2$, *F*: $BaCO_3$; 12,8 g SO_2 și 8,8 g CO_2. **18.** 1) C_xH_y: O_2=2 : 1 (molar), 2) 2 500 l, 3) C_xH_y : C_2H_4 și *A*: $CH_2—CH_2$ (etilenoxid). **19.** 1) C_nH_{2n} : C_nH_{2n+2}=

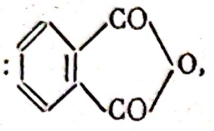
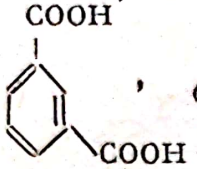
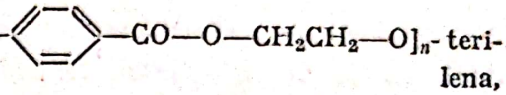
=3 : 5 (molar), 2) $a=\frac{100}{56_n+5,}$, 3) C_2H_4 și C_2H_6. **20.** 1) *A*: CH_3OH, *B*: $(CH_3)_2O$, 2) 87,5% H_2SO_4, 3) 70,8 g CH_3CH_2OH. **21.** 1) 44,92 g, 2) 41,953% $Cu(NO_3)_2$ și 0,393% $Cd(NO_3)_2$. **22.** 1) 12°C, 2) 1 128 mm Hg, 3) Mg. **23.** 50% $CHCl_3$ și 50% CCl_4 (în volume); 43,693% $CHCl_3$ și 56,307% (în procente de masă); ρ=4,468 g/ml. **24.** 11,2 l Cl_2; 160 g sol. 25% NaOH; 14,96% NaCl și 19,05% NaClO. **25.** 1) $CaCO_3$: $MgCO_3$=10 : 7 (molar), 2) 824,252 l CO_2, 3) 26,196% $Ca(OH)_2$ și 14,37% $Mg(OH)_2$. **26.** 0,2 moli CH_3OH și 0,1 moli C_2H_5OH. **27.** 1) 97,6% $NaNH_2$ și 2,4% Na, 2) 4,08 g NH_3; 4,5 g H_2O. **28.** *A*: CH_4, *B*: C_2H_6; *C*: C_3H_8; 1,25. **29.** 1) $3P+5HNO_3+2H_2O \rightarrow 3H_3PO_4+5NO$, 2) 77,49 g sol. HNO_3, 28,455%. **30.** 1) $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$: NaOH=1 : 25, 2) 540 ml sol. HCl 5 n, 3) 9,99% NaCl. **31.** 960 kg fontă cu 5% C; 80,565% Fe și 19,435% Mn. **32.** 80 g sol. $CaCl_2$ 10% și 160 g sol. $CaCl_2$ 40%; 6,927 n. **33.** 1) 356 g H_2O, 2) 24,24% NaOH, 3) 4,178% NaCl, 4) 2,522 g Na. **34.** 20% NaOH și 28% KOH; 0,5 moli Cl_2. **35.** 1) 24,067% și 2,232 molară Na_2SO_4, 2) 44,8 m^3 CO_2; 92,496 kg H_2NCONH_2, 3) 200 kg pirită 80% FeS_2. **36.** 1) *A*: $CH_2=C(CH_3)CH=CHCH_3$ (2-metilpentadiena) și *B*: $CH_3CH(CH_3)CH_2CH_2CH_3$ (2-metilpentanul); 2) 724,866 g $Na_2Cr_2O_7$ și 1 129,252 g acid sulfuric 96,04% H_2SO_4. **37.** Na. **38.** K_2CO_3. **39.** Br. **40.** 45,9 g Na_2HPO_4 : Na_3PO_4=1 : 1 (molar); 432,042 l. **41.** 75%; 0,847. **42.** 1) 1,893 g/l, 2) 10,714 molală; 0,4 g/ml. **43.** 1) 5,55% C_3H_8, 11,1% C_6H_6, 83,35% C_2H_4, 2) 104,722 kg. **44.** 0,15 moli NaH și 0,11 moli KH; 6% NaOH și 6,16% KOH. **45.** 1) 240 g SiO_2, 102,041 g cărbune cu 98% C și 681,6 g Cl_2, 2) 84,224 l, 3) 225,6 g. **46.** 1) 3,2 g Cu și 1,08 g Ag, 2) 3,186 l NO_2 3) 9,4 g $Cu(NO_3)_2$, 1,7 g $AgNO_3$, 30,534 g HNO_3 și 2,886 g H_2O. **47.** 94,5% $(NH_4)_2Cr_2O_7$; 4,86 g Al. **48.** 4,32 g Ag; 17,6% CH_3CHO. **49.** 33,33% CH_4, 11,11% C_2H_6 și 55,55% C_2H_4. **50.** 13,63% NH_3, 21,59% N_2 și 64,77% H_2. **51.** 15 l. **52.** 1) Dintre cele două cazuri posibile după reacția de hidrogenare: a) $2C_nH_{2n-2}+2H_2 \rightarrow 2C_nH_{2n}$ și b) $C_nH_{2n-2}+3H_2 \rightarrow C_nH_{2n+2}+H_2$, numai cazul b) este real și conform consumului de 5,5 moli O_2 al amestecului rezultă n=3 deci alchina este $CH_3C\equiv CH$ (propina), 2) 86,956% C_3H_4. **53.** $CH_2=C(CH_3)—CH=CH_2$. **54.** CH_3CH_2OH și $CH_3—O—CH_3$. **55.** 1) *A*: CH_3NH_2, *B*: $C_6H_5NHC_6H_5$ și *C*: $(CH_3)_3N$, 2) 207 g $NaNO_2$ și 876 g sol. HCl, 25%. **56.** 1) *A*:  sau , *B*:  sau  , *C*:  sau  , 2) 10% NaOH și 1,323 molală C. **57.** *A*: $CH_2=CH—CH_2Cl$, *B*: $CH_2=CH—CH_2OH$. **58.** 1) *A*: FeS_2, *B*: Fe_2O_3 și *Me*: Fe, 2) *C*: H_2S, 3) 2 moli Na_2S_4(D). **59.** 1) Hidrocarburile *A* și *B* sînt doi dintre următorii compuși izo meri:  ,  ,  , , 2) 1,283 g/l 3) 33,6 g CH_3COOH (C). **60.** 1) C_6H_6 : $C_6H_5CH_3$: $C_6H_4(CH_3)_2$=

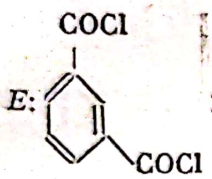
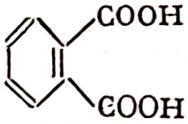
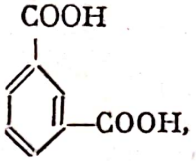
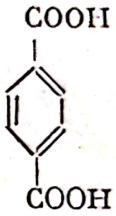
=1 : 1 : 1 ; 21,311% C_6H_6, 33,333% C_6H_5COOH și 45,355% $C_6H_4(COOH)_2$, 2) 2 016 l; 26,63%  O, 33,152% C_6H_5COOH și 40,217%  O. **61.** 1) 33,333%, 2) 76,038% CaO și 23,962% impurități, 3) 864,73 kg carbid cu 75,492% CaC_2. **62.** 1) 34,56 moli $CH_3CH=CH_2$ (B), 34,56 moli CH_4 (*E*), 25,92 moli $CH_2=CH_2$ (*C*), 25,92 moli CH_3CH_3 (*D*), 11,52 moli $CH_3CH=$

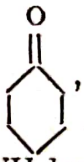
Scanned with OKEN Scanner

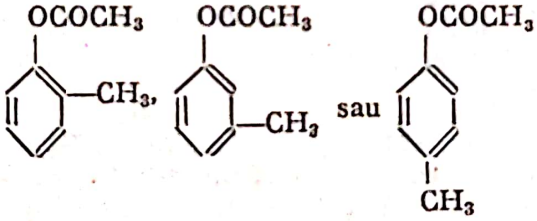
$=CHCH_3$ (F) și 11,52 moli H_2, 2) 48%, 36% și respectiv 16%. **63.** 1) A:  sau  , B:  sau  , C: 2) 6,184% $C_{10}H_7COOK$ (MnO_2 format este precipitat), 3) 379,2 g. **64.** 1) S_1: 14,05% C_6H_5OH; S_2: 6,387% C_6H_5ONa, 27,533% NaOH, 31,663% C_2H_5OH, 2) R: 92,8 g C_6H_5ONa și 400 g NaOH, 3) 6,6 moli Br_2; 0,8 moli  , 6,6 moli NaBr, 4,2 moli NaBrO și 55,8 moli H_2O. **65.** A: CH_3MgBr, B: $(CH_3)_2CO$, C: $(CH_3)_3C\text{-}OH$, D: CH_3COOH, E: CH_4, F: Na_2CO_3, G: H_2, H: C_2H_2, I: $HgSO_4$, K: CH_3CHO, L: $(CH_3)_2CHOH$. **66.** 1) A: $(CH_3CH_2COO)_2Ca$, B: $(CH_3CH_2)_2O$, R: $CaCO_3$, 2) 50% H_2SO_4, 3) A:  Ca, B:  **67.** 1) A: $CH_3(CH_2)_4CH_3$, B:  , C:  2) $\eta(A\rightarrow B)=50\%$ și $\eta(A\rightarrow C)=25\%$. **68.** 1) $C_2H_5OH : C_3H_7OH=5:1$, 2) 79,661% H_2SO_4, 3) 35,5 g SO_3, 106,3 g acid sulfuric 94% H_2SO_4, 4) 46,8 g C_6H_6. **69.** 1) 294 g H_2SO_4 10%; 232,2 g apă evaporată; 86,1 g $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, 2) 48,5 g blendă cu 60% ZnS; 50,4 l aer. **70.** 1) 4% S, 2) 15 l sol. NH_3 4,75 m, 3) $\rho°=1,384$ g/l; $d=1,069$, 4) 9 100 l aer. **71.** 1) 12,354 kg, 2) 25 l, 3) 1,896 kg C; 3,393 kg Na_2S și 3,905 kg K_2S. **72.** 1) A:  ,  sau ; B:  ,  sau 2) 758,4 g sol. $KMnO_4$ 25% și 176,4 g H_2SO_4; 1 mol B, 0,6 moli K_2SO_4, 1,2 moli $MnSO_4$ și 34,4 moli H_2O. **73.** 1) A: $CH_2=CH_2$, B: $HOCH_2CH_2OH$, 2) $3CH_2=CH_2 + 2KMnO_4 + 4H_2O \rightarrow 3HOCH_2CH_2OH + 2KOH + 2MnO_2$; 40% $KMnO_4$. **74.** $C_6H_5CH_2CH_3$; 6 343,042 l. **75.** 1) C_3H_8O, 2) A: $CH_3\text{—}O\text{—}CH_2CH_3$; 100,8 l aer, 3) B: $CH_3\text{—}CH(OH)\text{—}CH_3$; D: $CH_3\text{—}CO\text{—}CH_3$; 11,6 g D, 4) C: $CH_3CH_2CH_2OH$; E: CH_3CH_2CHO; F:  ; 0,2/3 moli F. **76.** 1) A: $HOCH_2COOH$, B: $NaOCH_2COONa$, 2) 39,2 g $HOCH_2COONa$, 16 g NaOH și 126 g H_2O. **77.** 1) 17,92 l, 2) 62,4 g C_6H_6; 72,8 g $(C_6H_5)_2CO$, 3) 29,382 l. **78.** 1) 3 moli CO, 5 moli CH_4 și 0,1 moli H_2S, 2) 27,01%, 3) 50 l; $p_{CO}=1,482$ at, $p_{CH_4}=2,469$ at și $p_{H_2S}=0,049$ at; 3,347 g/l. **79.** 1) A: $H_2NCH_2CH_2COOH$ (β-alanina), $CH_3CH(NH_2)COOH$ (α-alanina)  (L(+) alanina),  (D(—) alanina) B: $HOCH_2CH_2COOH$

(acid β-hidroxipropionic), $CH_3CH(OH)COOH$ (acid α-hidroxipropionic, lactic), $H-\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{COOH}{|}}{C}}-OH$

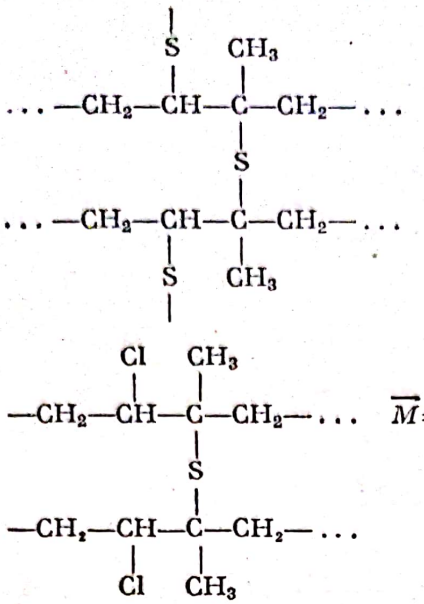
(acid L(+) lactic), $HO-\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{COOH}{|}}{C}}-H$ (acid D(—) lactic); 2) 0,05 l; 3) 46,08 g $CH_2=CHCOOH$ (C, acid acrilic); 0,64 moli C, 0,76 moli H_2SO_4 și 0,946 moli H_2O. **80.** 1) 9 g; Al, 2) 720 g CH_3COOH; 816 g $(CH_3COO)_2Al$; 134,4 l H_2. **81.** 1) *A*: $CH_2=CH_2$, *B*: $BrCH_2CH_2Br$, *C*: $HOCH_2CH_2OH$, *D*: HOOC—COOH, *E*: $NaHCO_3$, 2) 38,888 % CO și 61,111 % CO_2, 3) 125 g soluție NaOH 6,4 %. **82.** 1) *A*:  , *B*:  , , *D*:  teri-lena,

 , 2) 0,5 moli  , 0,25 moli  , 1,25 moli 

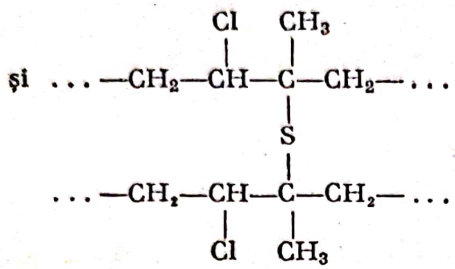
3) 104,25 g PCl_5. **83.** $\eta=90\%$ (din cumen) $>\eta=79\%$ (din $CH_3COO)_2Ca$). **84.** 1) 10,81 % C_6H_6, 72,973 % H_2 și 16,216 % C_6H_{12}, 2) 98,284 g CH_4. **85.** 1) *A*: , *B*: , *C*:  , *D*: HOOC—$(CH_2)_4$—COOH, *E*: $H_2N-(CH_2)_6-NH_2$, *F*: [-OC$(CH_2)_4$—CO—HN—$(CH_2)_6$—NH_n]-nylon;

2) 75 %; 3) 2 260 kg F. **86.** 1)  ; CH_3COCl, 2) 424 g $C_6H_5COOC_7H_7$. **87.** 1) $\eta=80\%$; 0,6 kmoli C_2H_4, 0,6 kmoli H_2 și 0,15 kmoli C_2H_6 2) 16,5 at, 3) $CH_2=CH_2+HCl \rightarrow CH_3CH_2Cl \xrightarrow[-KCl]{+KCN} CH_3CH_2CN \xrightarrow[-NH_3]{+2H_2O} CH_3CH_2COOH$; 39,072 kg CH_3CH_2COOH. **88.** 1) Fe_2O_3, 2) 0,73 n; 34,483 % $Fe_2(SO_4)_3$. **89.** 225,604 g C_6H_6. **90.** 1) 63 kg, 2) 76,363 % H_2SO_4, 3) 25,11 kg, 4) 18,63 kg $NaNO_2$ și 54 l HCl 10 n. **91.** 467 kg. **92.** 1) $CH_3(CH_2)_{15}NH_2+3CH_3Br \xrightarrow{-2HBr} CH_3(CH_2)_{15}\overset{+}{N}(CH_3)_3]\cdot\overset{-}{Br}$, 2) 2,88 moli $CH_3(CH_2)_{15}\overset{+}{N}(CH_3)_3]\cdot\overset{-}{Br}$, 0,32 moli $CH_3(CH_2)_{15}NH_2$ și 1 mol CH_3Br. **93.** $C_6H_6+CH_3CH=CH \rightarrow C_6H_5CH(CH_3)_2 \xrightarrow{+O_2} C_6H_5\overset{\overset{OOH}{|}}{C}(CH_3)_2$ (*A*) $\xrightarrow{H_2SO_4} C_6H_5OH$ (*B*) $+(CH_3)_2CO$ (*C*), 2) 560 m^3, 3) $m_B=470$ kg și $m_C=290$ kg, 4) $m_{C_6H_6}=390$ kg și $m_{C_3H_6}=210$ kg. **94.** 11,829 kg amestec; 7,799 kg C_6H_6; 2,617 m^3 HCl. **95.** 1) $\eta=75\%$; 3,75 kmoli CO, 11,25 kmoli H_2, 1,25 kmoli CH_4, 1,25 kmoli H_2O (vapori), 2) 22,8 kg. **96.** 1) *A*: $CH_2=CH-C(CH_3)=CH_2$, *B*: $CH_3-CH=C(CH_3)-CH_3$, *C*: CH_3CHO, *D*: $(CH_3)_2CO$, *E*: CH_2COOH, 2) $2CH_2O+CH_3COCHO$ (aldehidă piruvică), 3) *F*: $(CH_2-CH=C(CH_3)-CH_2)_n$; $\overline{M}_F=68\,000$;

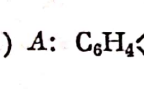
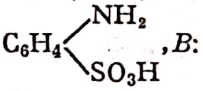
Scanned with OKEN Scanner

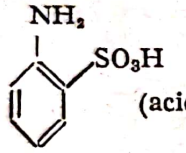
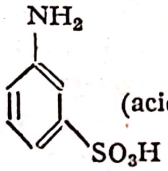
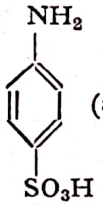
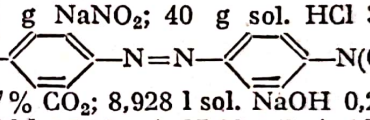
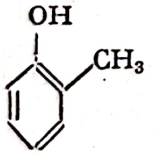
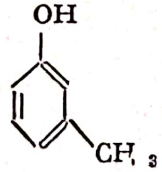
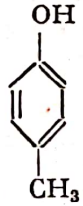


$\overline{M}=68\,000+2\cdot16\cdot1\,000=100\,000$



$\overline{M}=68\,000+35{,}5\cdot1\,000+16\cdot1\,000=119\,500$

97. 1) 0,5 moli $C_6H_5NHCOCH_3$, 1,5 moli $C_6H_5NH_2$ și 3 moli CH_3COOH; $\eta=25\%$, 2) 78 g. **98.** 1) 86,4 kg $[C_6H_7O_2(OCOCH_3)_3]_n$ și 91,8 kg $(CH_3CO)_2O$, 2) 20,16 m^3 C_2H_2; 77,4 kg $CH_2=CHOCOCH_3$ 3) 54 kg $C_6H_{12}O_6$; 5,4 kg H_2O. **99.** 1) *A*:  , *B*:  ; izomerii lui *A*:

 (acid ortanilic),  (acid metanilic) și  (acid sulfanilic), 2) 76,4 g B; 20,747% H_2SO_4, 3) 483,265 g sol. NaOH 20%, 4) 27,6 g $NaNO_2$; 40 g sol. HCl 36,5%; 0,4 moli C, 5) 48,4 g $C_6H_5N(CH_3)_2$; 122 g D (). **100.** 33,36% CH_4; 100,08 kg C. **101.** 52,853% CO și 47,147% CO_2; 8,928 l sol. NaOH 0,225 m. **102.** CH_3COONa. **103.** Cu : MnO : $Fe_2O_3=1:1:1$ (molar). **104.** 17,16 g *A*, 37,62 g *B*; *A*: $Al(OH)_3$, *B*: $Al_2(SO_4)_3$. **105.** *a*: PbS, *b*: $PbSO_4$, *c*: SO_2, *d*: S și *e*: Na_2S_2; $PbS+4O_3\rightarrow PbSO_4+4O_2$; $PbS+3/2O_2\rightarrow PbO+SO_2$; $SO_2+2H_2S\rightarrow 3S+2H_2O$; $S+Na_2S\rightarrow Na_2S_2$; $Na_2S_2+3/2O_2\rightarrow Na_2S_2O_3$. **106.** C_7H_8O (crezolul):  ,  ,  **107.** *a*: HNO_3, *b*: $Cu(NO_3)_2$, *c*: H_2O, *d*: HCl, *e*: O_2, *f*: $Cu(OH)_2$, *g*: $NaNO_3$, *h*: $[Cu(NH_3)_4](OH)_2$; $3Cu+8HNO_3\rightarrow 3Cu(NO_3)_2+2NO+4H_2O$; $Cu+2HCl+1/2O_2\rightarrow CuCl_2+H_2O$; $Cu(NO_3)_2+3NaOH\rightarrow Cu(OH)_2+2NaNO_3$; $Cu(OH)_2+4NH_3\rightarrow$ $\rightarrow [Cu(NH_3)_4](OH)_2$. **108.** 1) 253,8 kg aliaj ferovanadiu cu 60,284% V și 39,716% Fe, 2) 1,5 kmoli V_2O_5 și 0,9 kmoli Fe_2O_3, 3) 183,6 kg Al și 346,8 kg Al_2O_3. **109.** Si_3H_8; Si_3H_8+ $+6H_2O\rightarrow 3SiO_2+10H_2$. **110.** C_4H_6; $CH_3CH_2C\equiv CH$, $CH_3C\equiv CCH_3$, $CH_2=CH-CH=CH_2$. **111.** 1) 337,284 kg, 2) 33 264 kcal, 3) 1 652,263 kg. **112.** $\approx$86,4%. **113.** 1) 50%, 2) $p_{H_2}=6{,}846$ at, $p_{CH_4}=0{,}978$ at; 120 kg C. **114.** 1) $\eta=40\%$; 10% C_2H_2 și 90% H_2, 2) 198 kg. **115.** 1) CH_3CH_2CHO; $\eta=80\%$, 2) 1,136% C_2H_4, 52,273% CO și 46,591% H_2, 3) $\eta=99\%$. **116.** *a*: C, *b*: CaC_2, *c*: C_2H_2, *d*: $Ca(OH)_2$, *e*: CH_3CHO, *f*: CH_3COOH, *g*: $(CH_3COO)_2Ca$; $CaO+3C\rightarrow CaC_2+CO$; $CaC_2+2H_2O\rightarrow$ $\rightarrow C_2H_2+Ca(OH)_2$; $C_2H_2+H_2O\xrightarrow{HgSO_4}CH_3CHO$; $CH_3CHO+1/2O_2\rightarrow CH_3COOH$; $2CH_3COOH+$

Scanned with OKEN Scanner

$+Ca(OH)_2 \rightarrow (CH_3COO)_2Ca + 2H_2O$; $(CH_3COO)_2Ca \xrightarrow{t^\circ} CaCO_3 + CH_3COCH_3$. **117.** 0,001 moli glucoză și 0,009 moli zahăr. **118.** 6,15 at (se remarcă superioritatea metodei osmometrice). **119.** 17,3% din concentrația inițială. **120.** De 6,55 ori. **121.** Ordinul I; $\tau_{1/2}=11$ min. **122.** $p_{N_2O_5}=235,6$ mm Hg, $p_{O_2}=72,2$ mm Hg și $p_{N_2O_4}=144,4$ mm Hg. **123.** Indicație. Dacă se notează:

n_0 = numărul de moli de NaOH consumați inițial pentru neutralizarea HCl
n_τ = numărul de moli de NaOH consumați la momentul τ
n_∞ = numărul de moli de NaOH consumați în urma reacției complete
C_0 = concentrația inițială a esterului
X = conversia la momentul τ
V = volumul probei,

se pot scrie relațiile:

$$n_\infty - n_0 = C_0 V \text{ și } n_\infty - n_\tau = C_0(1-X)V$$

care împreună cu relația (1-71) conduc la expresia:

$$k\tau = \ln \frac{n_\infty - n_0}{n_\infty - n_\tau}$$

Pentru ca reacția să fie de ordinul I, curba $\ln \frac{n-n_0}{n_\infty - n_\tau} = f(\tau)$ trebuie să fie o dreaptă. **124.** $\Delta H=-70,96$ kcal/mol. **125.** 0,455 kg. **126.** $\Delta H=-334,7$ kcal/mol. **127.** 1) 784 l, 2) 88,7 kg. **128.** 1) $K_p(500^\circ C)=1,68\cdot10^{-6}$; $K_p(600^\circ C)=1,68\cdot10^{-5}$, 2) 11,65 kcal/mol. **129.** $K_c=1,907$. **130.** 1,43 moli HI. **131.** 0,293 moli/l CO și 0,352 moli/l H_2O. **132.** 1) $K_c = \frac{n_{A0}+n_{B0}-n}{(n-n_{A0})(n-n_{B0})}V$, 2) $n=8,78$ moli. **133.** $K_c=45,86$. **134.** 25% A, 50% B, 25% D; $K_c=1$. **135.** $\alpha=0,66$; $p_{NO_2}=0,795$ at. **136.** 109 l. **137.** $2\cdot10^{-2}$. **138.** $pH=4$. **139.** $\alpha=3,594\cdot10^{-2}$; $C_{F^-}=1,797\cdot10^{-2}$ ioni-g/l; $pH\approx1,74$. **140.** $8,11\cdot10^{-4}$ g. **141.** Se formează deoarece în soluția rezultată $C_{Pb^{2+}}\cdot C^2_{Br^-}=2,048\cdot10^{-3}$ care este mai mare decît K_s ($PbBr_2$). **142.** $K_s=2\cdot10^{-7}$. **143.** $pH\approx4,1$; $pH=4,39$, ionii Fe^{2+} nu precipită complet deoarece pH-ul de precipitare completă a acestora (4,39) este superior pH-ului soluției saturate de H_2S (4,1); $C_{Fe^{2+}}=6,41\cdot10^{-6}$. **144.** Pentru H COONa: $K_h=5,68\cdot10^{-11}$, $\alpha_h=2,38\cdot10^{-5}$; pentru NH_4Br: $K_h=5,68\cdot10^{-11}$, $\alpha_h=7,54\cdot10^{-4}$; pentru CH_3COONH_4: $K_h=4,27\cdot10^{-5}$, $\alpha_h=0,395$. **145.** $K_h=5,55\cdot10^{-7}$; $\alpha_h=3,33\cdot10^{-3}$. **146.** $K_h=2,08\cdot10^{-6}$, $\alpha_h=4,56\cdot10^{-3}$; $pH=10,65$. **147.** Presiunea osmotică crește de $1+\alpha$ ori. **148.** 2,463 at. **149.** —0,2 V. **150.** 16,979 l Hg; 0,2% Na; 0,224 m^3 (c.n.) H_2. **151.** 1) C_2H_6; CH_3COONa, 2) 504 l ($C_2H_6 : CO_2=1:2$ molar). **152.** La catod $2H_2O \rightleftarrows \underset{2Na+}{2HO^-} + 2H^+ \xrightarrow{+2e^-} 2H \rightarrow H_2$, iar la anod $\underset{2Cl^-}{Cu}-2e^- \rightarrow Cu^{2+}$; 3,578% NaOH, 6,037% $CuCl_2$ și 5,233% NaCl. **153.** 1) La catod $2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H \rightarrow H_2$, iar la anod $2HO^- - 2e^- \rightarrow 2[HO] \rightarrow H_2O + 1/2O_2$; 29,222 g H_2 și 233,777 g O_2, 2) 90%. **154.** 70,85%. **155.** 1) $1,608\cdot10^3$ Ah, 2) 16 482 Ah, 3) Pentru creșterea conductibilității, apa fiind puțin disociată, ceea ce duce la micșorarea consumului de energie electrică, 4) În reacția de la electrod NaOH nu se consumă, deoarece potențialul reacției Na^+/Na este mult mai scăzut decît cel al reacției H^+/H_2. În procesul tehnologic hidroxidul se consumă prin carbonatare cu CO_2 din aer. **156.** 1) Au, Ag, Cu, Cd, Zn, 2) Al, Mg, Na, Ca, Be, Ti, Ta, Nb, 3) Nu, deoarece potențialul reacției Al^{3+}/Al este mai electronegativ decît cel al reacției H^+/H_2, 4) Criolitul micșorează punctul de topire (efect crioscopic) și face topitura bună conducătoare de electricitate, 5) După 60 h, la catod: 28 656,716 g Cu, iar la anod: 7 164,179 g O_2; după 70 h, la catod: 32 000 g Cu (tot cuprul) și 44,776 g H_2, iar la anod: 8 358,209 g O_2. **157.** La cuprare: $\approx$319 s, la nichelare $\approx$1 317 s și la cromare $\approx$4,87 s.

Capitolul 3.1

1. 28° duritate, în ambele cazuri. **2.** Duritatea temporată este transformată în duritate permanentă, deci: 25° duritate permanentă și 0° duritate temporară. **3.** 63,9 mg Cl_2/min. **4.** 13,3° duritate temporară. **5.** 6,72 g; 20 ml. **6.** $6\cdot10^{-3}$ moli $CaCl_2$ și $3\cdot10^{-3}$ moli $MgSO_4$. **7.** 63 h. **8.** 4.144 kg suspensie $Ca(OH)_2$ 18,5% și 6,475 l soluție Na_2CO_3 1,6 n.

Scanned with OKEN Scanner

Capitolul 3.2

1. 20%. **2.** 1) 3 699,970 m^3, 2) 9,58% **3.** 1) $V_{aer}=C_S\,\frac{700-2{,}625C_{SO_2}}{C_{SO_2}}$ m^3. 2) 4 074m^2, **4.** 1) anhidrit: cărbune=10 : 0,441, 2) 3,294a m^3; 33,33% CO_2 și 66,67% SO_2, 3) 441,176 kg nisip/tona de anhidrit. **5.** 1) 4 480 m^3 aer/tona de sulf; 5% O_2, 2) 33,33%. **6.** 1) 0,645 kg sol. NH_3 25%/m^3, 2) 3,61% O_2 și 96,39% N_2, 3) 412,857 g SO_2, 4) 4,895 kg sol. H_2SO_4 46%/kg SO_2 **7.** La 0°C: % SO_2= % NO_2=14,398 și % SO_3= % NO=35,6; La 150°C: % SO_2= % NO_2= =17,145 și % SO_3= % NO=32,855. **8.** 196,481 m^3/tonă. **9.** 1) 1 272,657 l 2) 3 056,196 g. **10.** 640 m^3. **11.** 1) 8,264% SO_3, 0,066% SO_2, 8,885% O_2 și 82,785% N_2, 2) 3,968%. **12.** 12,507 kg oleum 21,5% SO_3; 3,993 acid sulfuric 99% H_2SO_4. **13.** 1) 504 kg cenușă; 68,108% Fe_2O_3, 5,473% ZnO, 11,351% FeS_2 și 15,068% steril, 2) 6,92% O_2, 10,03% SO_2, 83,05% N_2; ρ=1,326 g/l. **14.** 1) a=25 2) η=93,33%. **15.** 1) $V_{SO_2} : V_{CO_2}=3a : 8b$, 2) 12,5$a$ kg Fe_2O_3. **16.** 367 l H_2/m^3. **17.** 1) 83% HCl și 17% H_2O (vapori). 2) 1 110,306 kg NaCl; 1 347,551 kg Na_2SO_4. **18.** 1) 23,19%, 2) 3,01 kg, 3) 128 000 kg fungicid; 1 162,378 kg CaO. **19.** 99,438%; 7,544 kg. **20.** 19,11%. **21.** 3 200 m^3 gaze sulfuroase 7% SO_2; 5 300 kg sol. Na_2CO_3 20%; 3 610 kg H_2O; 320 m^3 gaze sulfuroase 7% SO_2. **22.** 1) 774,349 kg SO_2/tona de $Na_2S_2O_5$ 2) 132,242 m^3 vapori H_2O **23.** 1) $Na_2SO_4 : C \approx$ $\approx$0,028 : 1 2) 66,67% CO și 33,33% CO_2.

Capitolul 3.3

1. 1) 19,1% CO, 76,1% H_2, 4,7% CO_2 și 0,1% CH_4, 2) 80,252% **2.** % CH_4= % H_2O vapori=4,054, % CO=22,972, % H_2=68,92; 5,743 m^3N_2. **3.** 1) 76,017%, 2) 0,116 kg/m^3, 3) 400,36 g. **4.** 17,623% H_2 și 82,377% N_2. **5.** $17{,}918 \cdot 10^{-3}$. **6.** η=14,964%; 1,08% inert. **7.** 1) 250 at, 2) η=40,373%. **8.** 1) $0{,}759\,\frac{aV_1}{(100+a)V_2}$ g NH_3/l cat. h, 2) $19{,}99 \cdot 10^4$ m^3/h. **9.** 10,096%NO, 0,644% NO_2, 16,11% H_2O vapori, 3,632% O_2 și 69,518% N_2. **10.** 1) 12,981% NO_2, 1,214% O_2, 75,884% N_2 și 9,921% H_2O vapori, 2) 242,9 g sol. HNO_3 50%. **11.** 341,3 g. **12.** 13,7% NH_3, 17,2% O_2 și 68,9% N_2. **13.** 1 395,918 kg/t. **14.** 1) 74%, 2) 1 936,783 kg HNO_3 55%/t și 2 905,175 kg H_2SO_4 96%/t. **15.** 84% la fabricarea HNO_3 50% și 84 a% la fabricarea HNO_3 98%. **16.** 505,39 l NO_2; 1 556,781 g $NaNO_2$ și 1 917,774 g $NaNO_3$.

Capitolul 3.4

1. 1) 1 428,954 kg acid azotic 55% HNO_3 și 201,135 m^3 NH_3, 2) 641,029 kg. **2.** 1) 5 077,924 kg NH_3 și 3 285,716 kg CO_2, 2) $NH_3 : CO_2$=12 : 1 3) 1 896,750 kg apă; 3 010,905 m^3 NH_3. **3.** 1) 1 171,982 kg, 2) 18,976 kg, 3) 2 863,982 kg superfosfat; 18,92% P_2O_5. **4.** 1) 921,729 kg, 2) 690,338 kg 3) 17,607 kg. **5.** 1) 82,44% $Ca_5(PO_4)_3F$; 0,568% $CaCO_3$, 2) 1 431,054 kg, 3) 10,207 kg, 4) 2 218,847 kg superfosfat cu 42,16% P_2O_5. **6.** 1) 309,132 kg, 2) 36,55% $CaHPO_4$ și 34,64% $NH_4H_2PO_4$. **7.** 1) 192,104 kg, 2) 21,96% **8.** 1) 887,550 kg, 2) 409,464 kg, 3) 26,55% P_2O_5; 468,162 kg apă. **9.** 1) 1 461,039 kg fluoroapatită cu 30,8% P_2O_5; 37,282 kg nisip cu 85% SiO_2;117,865 kg carbonat cu 95% Na_2CO_3 2) $\approx$7,19%. **10.** 1) 1 730,281 kg HNO_3 50%, 2) 1 058,676 kg, 3) 341,968 kg, 4) 94,58% puritate; 16% N și 36,66% P_2O_5, 5) 182,754 kg NH_4NO_3; $\approx$23%, 6) 14,58% N, 33,42% P_2O_5 și 11,15% K_2O. **11.** 250 kg sulfat de amoniu (19,8% N) 400 kg superfosfat (20% P_2O_5), 125 kg sulfat de potasiu (51,2% K_2O) și 25 kg steril.

Capitolul 3.5

1. 1) 1 189,304 kg var cu 86,752% CaO, 2) 3 840,931 m^3, 3) 12,1, 4) 14 081,2 kg, 5) 607,623 kg. **2.** 1) 1,781 m^3, 2) $\approx$90%, 3) 116,226 m^3 4) 1,22 g/ml. **3.** 1) 0,48 m^3 sol. 275 g/l Na_2CO_3; 414,4 kg apă, 2) 80,156 kg, 3) 91,653 kg, 4) 7,372 kg, 5) 650 kg. **4.** 1) 3,414 m^3 sol. 185,5 g/l Na_2CO_3 și 312,6 m^3 (c.n.) CO_2, 2) 97,63. % **5.** 916,497 nisip cuarțos 98,2% SiO_2 și 833,333 kg carbonat 96% Na_2CO_3; 96%; 112 m^3 CO_2. **6.** 0,633%. **7.** 15,9 t/h; 3 360 m^3 (c.n.)/h.

Scanned with OKEN Scanner

Capitolul 3.6

1. 1) 237,25 kg, 2) 145,6 m^3, 3) 253,5 kg. **2.** 1) 1 311,081 kg, 2) 376,53 kg cu 56,44 % NO_2 și 43,56 % Cl_2, 3) 51,744 m^3, 4) 1 103,181 kg (17,58 % HNO_3, 65,36 % H_2SO_4 și 17,06 % H_2O). **3.** 1) 179,3 g/l, 2) 16,8 m^3 H_2 și 16,8 m^3 Cl_2, 3) $\approx$36,5 h. **4.** 1) 9,402 m^3 Cl_2; 73 kg soluție NaOH 46 %, 2) 54,531 kg H_2O; 0,839 kg H_2, 3) 16,09 t Hg. **5.** 1) 95,848 kg, 2) 24 kg, 2) $\approx$3 butelii. **6.** 1) 2,755 kg, 2) 18,8 % HCl. **7.** 1) $Cl_2+HO^- \rightarrow HClO+Cl^-$ și $HClO+HO^-+H_2O$; $6ClO^-+3H_2O \rightarrow 2ClO_3^-+6H^++4Cl^-+3/2O_2+6e^-$, 2) Fără precauții speciale (modificarea *p*H-ului) se va forma cu preponderență cloratul, deoarece ionul de hipoclorit se oxidează la anod mai ușor decît clorul, 3) 1 864,838 g NaOH; 827,522 g $NaClO_3$. **8.** 1) Majoritatea ionilor metalici au potențialul standard mai electropozitiv și se vor descărca înaintea ionilor de sodiu, perturbînd procesul, 2) Creșterea temperaturii influențează puțin cinetica proceselor de electrod, în schimb conduce la creșterea conductibilității și implicit la micșorarea căderilor de tensiune în electrolit, 3) 41,782 m^3 Cl_2 4) $\approx$42,901 t.

Capitolul 3.7

1. 816,72 kg ipsos care conține 92,67 % $CaSO_4 \cdot 0,5\ H_2O$, 2) 731,63 kg ipsos care conține 97,26 % $CaSO_4$, 3) 366 970,1 kJ, 4) 516 885,3 kJ. **2.** 1) 9,333 kg CaO, 2) 18,666 kg CaO, 3) 0,862 kg $CaCO_3$/kg $CaO \cdot SiO_2$; 1,163 kg $CaCO_3$/kg $2CaO \cdot SiO_2$. **3.** 1) 80,07 % Calcar și 19,93 % argilă, 2) 66,74 % CaO, 20,39 % SiO_2, 7,41 % Al_2O_3 și 2,11 % Fe_2O_3. **4.** 43,43 % CaO, 13,87 % SiO_2 4 % Al_2O_3 și 1,5 % Fe_2O_3, 2) 67,41 % CaO, 21,53 % SiO_2, 6,2 % Al_2O_3 și 2,33 % Fe_2O_3; compoziția mineralogică 65,68 % $3CaO \cdot SiO_2$, 13,5 % $2CaO \cdot SiO_2$, 12,5 % $CaO \cdot Al_2O_3$ și 7,09 % $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$. **5.** 67,5 % amestec 1 și 32,5 % amestec 2. **6.** 4,28 % MgO. **7.** 93,56 kg, 2) 210,918 kg, 3) 387,191 kg. **8.** 1) 87,654 kg, 2) 12,345 kg, 3) 31,480 kg, 4) 131,478 kg

9. $\begin{cases} Na_2O=0,067 \\ CaO=0,015 \end{cases}$ $\left\{Al_2O_3=0,021\right.$ $\begin{cases} B_2O_3=0,171 \\ Al_2O_3=1,345 \end{cases}$ **10.** $\alpha=90,68 \cdot 10^{-7}$ grd^{-1}; $\rho=2,479$ g/cm^3. **11.** 1) 0,744 p. nisip, 0,2527 p. calcar și 0,2769 p. sodă 2) 21,5 % gaze, cantitate care este convenabilă.

Capitolul 4.1

1. 1) 53,846 % C_2H_6, % C_2H_4 = % H_2 = 23,077, 2) conv. = 30 %, 3) 0,3x m^3 C_2H_4/h. **2.** $\rho^\circ=0,982$ g/l. **3.** 1) 25,22 % C_4H_8, 16,52 % C_4H_6 și 58,26 % H_2, 2) $\eta=60,42$ %. **4.** 1) $\eta=83,7$ %, 2) $\rho^\circ=1,362$ g/l, 3) 860,852 m^3 H_2/h. **5.** 1) $CH_4 : H_2 = 42,75 : 1$, 2) $\eta=97,71$ %, 3) 43,86 g. **6.** 1) 44,65 % C_6H_6, 30,08 % $C_6H_5CH_3$ și 25,27 % $C_6H_4(CH_3)_2$, 2) 70,664 kg/t. **7.** 1) 30,196 % C_7H_{16}, 69,804 % C_6H_{12}, 2) 828,988 m^3/t. **8.** 1) 1 560 m^3/t, 2) $\eta=41,928$ %, 3) $\rho^\circ=4,146$ kg/m^3. **9.** 1) 454,545 kg/t, 2) 29,491 % $CH_3COC_2H_5$, 3) 39,243 % $CH_3COC_2H_5$ în stratul apos; 657,909 kg hidrocarburi. **10.** 1) $\eta=30$ %, 2) 28,5 kg H_2, 3) 2,154 kg C/kg C_2H_2, 4) 42,857 % CH_4 și 57,143 % O_2. **11.** 1) conv. = 29,752 %, 2) 156,576 m^3, 3) 78,125 g diacetilenă/100 g CH_4, 4) 0,261 kg C/kg CH_4. **12.** 1) 8 m^3, 2) 9,09 %. **13.** 1) 1 : 1,5, 2) 22,57 % H_2. **14.** 1) $1 : 0,0175x$, 2) $\eta=0,85(100-x)$ %.

Capitolul 4.2

1. 222,127 kg. **2.** 40,315 kg C_6H_6 și 298,419 kg oleum 20 % SO_3. **3.** 2 469,291 kg; din fontă sau oțel, care rezistă la concentrații de peste 80 % H_2SO_4 (sub 80 % se folosește fier plumbuit). **4.** 1) $C_6H_5NH_2+H_2SO_4 \rightarrow C_6H_5\overset{+}{N}H_3]HSO_4^- \rightarrow H_2N-C_6H_4-SO_3H+H_2O$; 190 — 200°C, 1 at, 20 h sau 200°C, 15 mm Hg, 6 h, 2) 614,93 kg/t. **5.** 1) Viteza de formare a izomerului α este mai mare ca urmare a densității de electroni crescute în această poziție; deci la temperaturi joase procesul este controlat cinetic. În schimb, stabilitatea izomerului β este mai mare decît a izomerului α; deci la temperaturi ridicate procesul este controlat termodinamic. Schimbarea poziției grupei sulfonice odată cu ridicarea temperaturii este posibilă datorită reversibilității reacției de sulfonare, 2) 622,942 kg/t. **6.** 1) Acidul antrachinon-1-sulfonic; se evită astfel disulfonarea antrachinonei, 2) 335,25 kg, 3) La fabricarea: 1-aminoantrachinonei, 1-cloroantrachinonei, 1-hidroxiantrachinonei. **7.** 1) Prin luarea unei mici probe din masă care trebuie

Scanned with OKEN Scanner

să fie complet solubilă în apă alcalinizată, 2) 946,4 kg, 3) 96,54%, 4) 1 261,866 kg oleum 65% SO_3 și 1 577,333 kg oleum 20% SO_3; 5,096 kmoli exces de SO_3. **8.** 1) Acid 2-naftol-1-sulfonic; produși secundari: acid 2-naftol-8-sulfonic, acid 2-naftol-6-sulfonic, acizi disulfonici și trisulfonici, 2) Prin încetarea degajării de HCl, 3) Din oțel emailat pentru a se preveni pericolul coroziunii HCl format în reacție, în cazul pătrunderii în vas a unor urme de umezeală, 4) 92,028%, 5) 706,666 kg, 6) 2 145,8 l. **9.** 1) $C_{12}H_{25}C_6H_5 + SO_3 \xrightarrow{45-55°C}$ *para*-$C_{12}H_{25}C_6H_4SO_3H \xrightarrow[-H_2O]{+NaOH}$ *para*-$C_{12}H_{25}C_6H_4SO_3Na$; $2\,C_{12}H_{25}C_6H_5 + SO_3 \rightarrow (C_{12}H_{25}C_6H_4)_2SO_2 + H_2O$; $H_2O + SO_3 \rightarrow H_2SO_4$, 2) ≈18,3 h, 3) 919,579 m^3, 4) 1 002,34 kg/șarjă, 5) Ca detergent; 3 579,428 kg/șarjă. **10.** 1) Vas construit din fontă silicioasă, prevăzut cu manta de încălzire cu abur sub presiune, agitator elice cu turație mare (120—300 rot/min) și un inel găurit pentru împrăștierea vaporilor supraîncălziți de benzen, 2) 108,333 kg, 3) 2 137,723 kg, 4) 633,327 kg; 93%, 5) 12,199 kg, 6) 45,788 m^3, 7) 3 493,808 kg/t. 8) *Sulfonarea în fază lichidă*: *avantaje* puritate mărită a $C_6H_5SO_3Na$, η ridicat (98%), proces relativ simplu și ușor de realizat; *dezavantaje*: cantitate mare de H_2SO_4, excesul pierzîndu-se sub formă de $CaSO_4$, filtrări lente ($CaSO_4$, $CaCO_3$), consum de căldură pentru concentrarea soluțiilor de $C_6H_5SO_3Na$. *Sulfonarea în fază de vapori*: *avantaje*: utilizarea unor cantități minime de H_2SO_4, lipsa filtrărilor greoaie și a balastului de $CaSO_4$; *dezavantaje*: randament mai scăzut (93%), puritate mai mică a $C_6H_5SO_3Na$, consum de căldură pentru evaporarea și supraîncălzirea benzenului.

Capitolul 4.3

1. 1) 150 kg, 2) 0,9 kg HNO_3, 90 kg H_2SO_4 și 27,6 kg H_2O; 86,1 kg $C_6H_5NO_2$. **2.** 1) 600 kg A, 400 kg B și 1 000 kg C, 2) 698,803 kg C_6H_6 și 910,705 l $C_6H_5NO_2$. **3.** 140,246 kg. **4.** 1) 92,353% $C_{12}H_{25}NO_2$, 1,227% $C_{12}H_{24}(NO_2)_2$ și 6,420% $C_{12}H_{26}$, 2) 493,114 kg. **5.** 1) $C_3H_7NO_2$: : $C_3H_6(NO_2)_2$ = 1 : 5 (molar), 2) 1,271 kg 2-$C_3H_7NO_2$ și 0,318 kg 1-$C_3H_7NO_2$, 3) 1 603,636 kg. **6.** 1) 171,630 kg amestec sulfonitric 37,07% HNO_3, 55,06% H_2SO_4 și 7,87% H_2O, 2) 831,086 kg acid azotic 98% HNO_3, 1 286,808 kg acid sulfuric 94% H_2SO_4 și 78,969 kg H_2O. **7.** 1) 818,8 kg/t, 2) 1 555,555 kg. **8.** 1) 613,375 kg; 93,78% 1-NO_2, 1,7% izomer 1,5 și 4,52% izomer 1,8, 2) 517,702 kg; η = 85,5%. **9.** 1) 419,832 kg *orto*, 810,029 kg *para* și 4,939 kg *meta*, 2) 2 913,12 kg, 3) 10,282 kg HNO_3, 2 068,315 kg H_2SO_4, 467,323 kg H_2O. **10.** 1) Prin protonarea grupei amino, aceasta devine substituent de ordinul II, având o acțiune de orientare a grupei nitro, care intră în moleculă, concordantă cu cea a grupei metil (substituent de ordinul I), 2) 4 770,249 kg, 3) 300 kg. **11.** 1) 133,213 kg, 2) 75,343% H_2SO_4 în acidul uzat; 68% H_2SO_4 în amestecul sulfonitric. **12.** 1) $\frac{0,1ax}{100}$ moli $C_4H_9NO_2$, $0,1a - \frac{0,1ax}{100}$ moli C_4H_{10}, $\frac{(10-0,1a)y}{100}$ moli $C_3H_7NO_2$, $10 - 0,1a - \frac{(10-0,1a)y}{100}$ moli C_3H_8; $\frac{6,3a(x+y)+630}{50}$ g soluție HNO_3 50%.

Capitolul 4.4

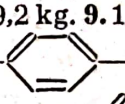
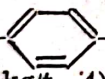
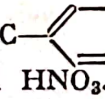
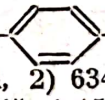
1. 1) 73,7% CH_2Cl_2 și 26,3% $CHCl_3$, 2) $CH_2Cl_2 : CHCl_3$ = 3,94 : 1 (molar). **2.** 1) 111,767 kg $C_6H_4Cl_2$ și 598,752 kg C_6H_5Cl, 2) η = 79,2%, 3) conv. = 90,51%. **3.** 1) 33,264 m^3/h, 2) 42,55% HCl, 0,143% CH_4 și 57,307% N_2, 3) $\rho° = 1,41$ g/l, 4) 44,912 m^3/h, 5) 148,5 kg/h, 6) 0,7575 kg CH_3Cl/h, 7,225 kg CH_2Cl_2/h, 33,46 kg $CHCl_3$/h și 17,71 kg CCl_4/h, 7) Pentru un mai bun control termic al procesului. **4.** 1) 61,6 m^3/h Cl_2, 2) 258,637 kg/h $C_2H_4Cl_2$ și 9,178 kg/h $C_2H_3Cl_3$, 3) 27,5 kg/h sol. NaOH 10%, 4) Pentru evitarea reacției secundare de substituție. **5.** 1) 231,406 kg 2) 88,327 m^3/h. **6.** 1) 1 344 m^3/t 2) 2 390 kg $CHCl_3/t$ C_2F_4 și 800 kg HF/t C_2F_4. **7.** 1) 0,1 kg $C_2H_4Br_2$, 2) 0,357 kg C_2H_4 și 1,856 kg Br_2. **8.** 1) $CH_4 + 2F_2 \rightarrow C + 4HF$, 2) 0,699% CF_4, 3,256% HF și 96,044% N_2, 3) 4 730 kg/t, 4) 1 183,932 m^3/t, 5) 23 086,68 m^3/t. **9.** 1) 506 kg $C_6H_5CH_2Cl$/șarjă și 322 kg $C_6H_5CHCl_2$/șarjă; $C_6H_5CH_2Cl : C_6H_5CHCl_2$ = 2 : 1(molar), 2) 179,2 m^3 Cl_2/șarjă, 3) 1 600 kg, 4) 126,5 kg *o*-$ClC_6H_4CH_3$ și 63,25 kg *p*-$ClC_6H_4CH_3$. **10.** 1) 1 430,364 kg $C_{14}H_4O_2Cl_4$/șarjă și 209,639 kg $C_{14}H_5O_2Cl_3$/șarjă, 2) 2 884,2 kg/t 3) 5 710,716 kg. **11.** 1) 96,336 kg acid sulfuric 98% H_2SO_4 și 171,264 kg oleum 5% SO_3, 2) 1-aminoantrachinonă : Br_2 = 1 : 2,2 (molar); 194,4 kg Br_2, 3) 12,48 kg $NaHSO_3$, 4) 1 828,8 kg.

Scanned with OKEN Scanner

Capitolul 4.5

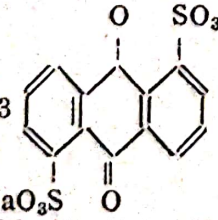
1. 1) $CH_3(CH_2)_{10}COOC_4H_9 + 2H_2 \rightarrow CH_3(CH_2)_{11}OH + C_4H_9OH$. Reacția are loc cu micșorare de volum. (Principiul lui Le Châtelier), 2) 1,97 % $C_{16}H_{32}O_2$, 70,13 % $C_{12}H_{25}OH$ și 27,9 % C_4H_9OH, 3) 131,712 m^3/kmol. **2.** 1) Pentru a împiedica formarea aminelor secundare și terțiare, reacții care au loc cu eliminare de NH_3, 2) 131,764 m^3NH_3/t și 4 148,148 m^3H_2/t, 3) 1 041,851 kg. **3.** 1) $C_6H_8N_2 : H_2 : NH_3 = 1 : 40 : 25{,}411$, 2) 19,075 m^3 H_2/t și 12,118 m^3 NH_3/t. **4.** 1) $nCO + (2n+1)H_2 \rightarrow C_nH_{2n+2} + nH_2O$, 2) 1 : 3,1875, 3) 11,94 l. **5.** 1) 131,899 g, 2) 241,231 m^3, 3) 303,977 g. **6.** 1) $CH_3(CH_2)_{10}COOC_4H_9 + 4H_2 \rightarrow C_{12}H_{26} + C_4H_{10} + 2H_2O$, 2) $\eta = 85\,\%$, 3) 64,14 % $C_{12}H_{25}OH$, 25,52 % C_4H_9OH și 10,34 % $C_{12}H_{26}$. **7.** 1) $RCOOH + RCH_2OH \rightarrow RCOOCH_2R + H_2O$ și apoi: $RCOOCH_2R + 2H_2 \rightarrow 2\,RCH_2OH$, 2) $44{,}8a$ m^3/t. **8.** 1) $22{,}4 \cdot 10^3 a$ m^3, 2) $0{,}5 \cdot 10^3 a$ %. **9.** 1) conv. = 96,8 %. 2) 959,267 kg/t. **10.** 1) conv. = 94,85 %, 2) $\eta = 84{,}79\,\%$, 3) $\eta = 15{,}21\,\%$. **11.** 1) $506{,}125a$ kg, 2) $a = 0{,}543$. **12.** 1) 332,64 m^3, 2) 40,684 at, 3) 277,2 kg/șarjă. **13.** 1) 1,341 g I_2/g ulei, 2) 118,261 m^3H_2/t ulei. **14.** 1) $C_6H_5NO_2 + 3H_2 \rightarrow C_6H_5NH_2 + 2H_2O$ și ca reacție secundară: $C_6H_5NH_2 + 3H_2 \rightarrow C_6H_{11}NH_2$, 2) $\eta = 97{,}176\,\%$, 3) 1 361,015 kg/t. **15.** 1) $(C_6H_5)_2N_2 : C_6H_5NH_2 : (C_6H_5)_2N_2H_2 = 31 : 3{,}3 : 1$, 2) 167,675 kg/șarjă. **16.** 1) 56 kg, 2) 4 244,210 kg/șarjă, 3) 353,4 kg/șarjă, 4) 1 240 kg/șarjă, 5) 50,63 kg/șarjă. **17.** 1) 961,111 kg/șarjă, 2) 3 310 kg/șarjă, 3) 57,534 kg/șarjă. **18.** 1) $C_{10}H_7NO_2 + Na_2S_2 + H_2O \rightarrow C_{10}H_7NH_2 + Na_2S_2O_3$. 2) 2 640 kg sol. Na_2S_2/șarjă, 3) 709,09 kg sulfură 66 % Na_2S și 195,918 kg sulf 98 % S, 4) 9,40 % $Na_2S_2O_3$ și 3,27 % Na_2S_2, 5) $\eta = 80\,\%$. **19.** 1) 83,612 % $C_6H_{11}OH$ și 16,388 % $C_6H_{10}O$, 2) 1 128 kg C_6H_5OH/t; 68 kg H_2/t.

Capitolul 4.6

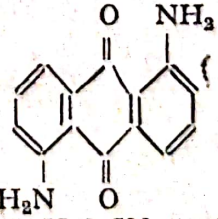
1. 1) $\eta = 44{,}27\,\%$, 2) Oxidarea cu aer a ciclohexanului în amestec cu ciclohexanona, în prezența $CoCl_2$ drept catalizator, 3) 1 299,621 kg/t. **2.** 1) 3 937,808 m^3/t, 2) 960,96 kg/t anh. ft., 3) 65,078 kg $C_4H_2O_3$ (anhidridă maleică)/t naft. **3.** 1) 866,666 kg acroleină, 2) 4 066,666 m^3 aer; 500 kg CH_3COOH. **4.** 1) 52,85 % H_2SO_4, 2) 990 kg, 3) 370,569 kg $O_2NC_6H_4COOH$, 4) 466,656 kg/kmol. **5.** 1) % CH_4 = % O_2 = 16,62, % N_2 = 66,48 și % NO_2 = 0,28, 2) $CH_4 + 2NO_2 \rightarrow CH_2O + H_2O + 2NO$ și apoi $2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$, 3) conv. = 95 %; $\rho° = 1{,}192$ kg/m^3. **6.** 1) % C_6H_{12} = 82,675, % $C_6H_{12}O$ = 15,18 și % $C_6H_{10}O$ = 2,145, 2) 94,584 m^3 aer, 3) 3,402 kg H_2O. **7.** 400—450°C, catalizator V_2O_5, 2) 2,88 % C_6H_6, 19,42 % O_2 și 77,70 % N_2, 3) 1 591,836 kg/t. **8.** 1) 98 % (restul este 9,10-fenantrenchinonă), 2) 604,8 m^3/h aer, 3) 529,2 kg. **9.** 1) $\eta = 60{,}214\,\%$, 2) 1 189,451 kg/t, 3) 591,698 m^3/t. **10.** 1) 90,93 % $C_8H_8O_2$, 2) H_3C—  —$COOH \xrightarrow[-H_2O]{+ROH} H_3C$—  —$COOR \xrightarrow[-H_2O]{+1{,}5O_2} HOOC$—  —$COOR \xrightarrow[-ROH]{+H_2O} HOOC$—  —$COOH$, 3) 1 147,353 kg/t, 4) Oxidarea cu aer și HNO_3. **11.** 1) 1 257,435 m^3/șarjă, 2) 634,256 m^3/șarjă, 3) 850 kg/șarjă, 4) 64,33 % $C_3H_8O_3$. **12.** 1) 254,015 kg C_6H_5COOH/șarjă și 154,074 kg CH_3CH_2COOH/șarjă, 2) 548,283 kg.

Capitolul 4.7

1. 1) 331,8 kg/șarjă, 2) 4 960 kg/șarjă, 3) 98,83 %.

2. 1) 3 

$+ 12NH_3 + 2$

$+ 2H_2O \rightarrow 3$ 

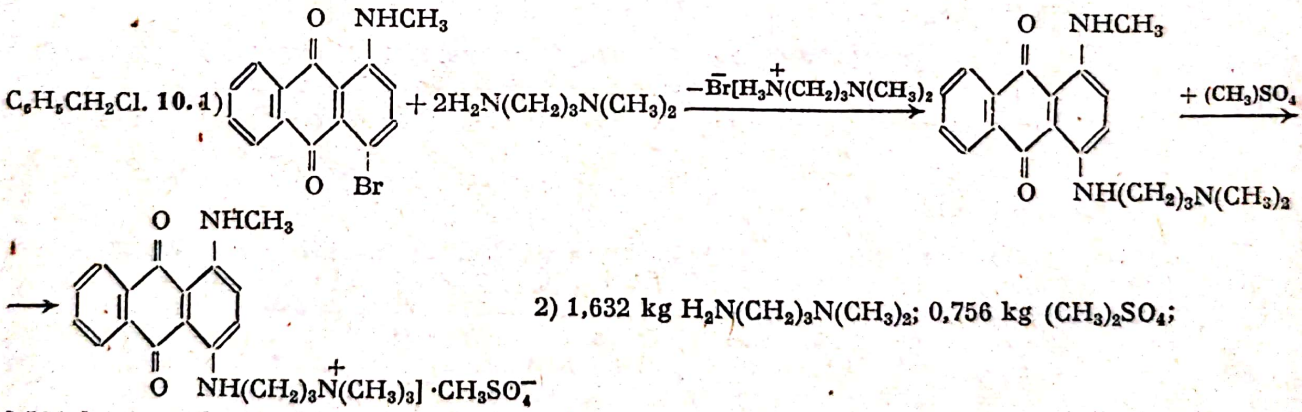
$+ 2$

$+ 6\,NaNH_4SO_4$, 2) 92,361 % $C_{14}H_{10}N_2O_2$. **3.** 1) 1 544,594 kg $C_{14}H_7O_5SNa$/t, 931,739 kg NH_3/t, 1 112,107 kg Na_2HAsO_4/t și 117,289 kg NH_4Cl/t, 2) Neutralizează alcalinitatea nefavorabilă a arsenitului de sodiu rezultat din reacție, 3) 79,721 kg/t. **4.** 1) 97,83 % $C_{14}H_9NO_2$, 2) 726,23 kg/șarjă, 3) 157,017 kg/șarjă. **5.** 1) 398,175 kg/t, 2) 158,227 kg $CaCO_3$/t și 35,443 m^3 CO_2/t. **6.** 1) $\eta = \dfrac{154 - a}{154}$; $77 + a$ kg anilină nereacționată, 2) $a = 12{,}32$ kg. **7.** 1) 963,6 kg, 2) 79,2 kg.

Scanned with OKEN Scanner

Capitolul 4.8

1. 1) conv.=29,7%; η=50,4%, 2) ≈419 m³ C_2H_4; ≈259,6 kg C_2H_4; ≈470,6 kg $C_6H_4(C_2H_5)_2$, 3) $C_6H_6 : C_6H_5C_2H_5 : C_6H_4(C_2H_5)_2$=0,641 : 0,321 : 0,119 (molar). **2.** 1) 84 kg $C_{12}H_{24}$/șarjă, 2) 123 kg $C_6H_5C_{12}H_{25}$/șarjă; 25,95% $C_6H_5C_{12}H_{25}$ și 74,05% C_6H_6. **3.** 1) $NH_3 + H_2C\text{—}CH_2 \rightarrow HOCH_2CH_2NH_2$; $NH_3 + 2H_2C\text{—}CH_2 \rightarrow (HOCH_2CH_2)_2NH$; $NH_3 + 3H_2C\text{—}CH_2 \rightarrow$ (epoxid) $\rightarrow (HOCH_2CH_2)_3N$, 2) 72,96%, 3) 221,88 kg NH_3 și 1 111,451 kg $H_2C\text{—}CH_2$ (epoxid). **4.** 1) $C_6H_5NHCH_3 + CH_2{=}CHCN \rightarrow C_6H_5N(CH_3)(CH_2CH_2CN)$; 85% $C_6H_5N(CH_3)(CH_2CH_2CN)$, 10,03% $C_6H_5NHCH_3$ și 4,97% $CH_2{=}CHCN$, 2) $C_6H_5NHCH_3 + C_6H_5SO_3CH_3 \rightarrow C_6H_5N(CH_3)_2 + C_6H_5SO_3H$; 29,766 kg $C_6H_5N(CH_3)_2$ și 42,312 kg $C_6H_5SO_3CH_3$. **5.** 1) ≈96,4%, 2) Etilenglicolul are punctul de fierbere (197,4°C), datorită asocierii moleculelor prin legături de hidrogen, mult mai ridicat decît cel al dioxanului (101,3°C), neasociat. **6.** 1) $CH_3(CH_2)_7CH{=}CH(CH_2)_8OH + nH_2C\text{—}CH_2$ (epoxid) $\rightarrow$ $\rightarrow CH_3(CH_2)_7CH{=}CH(CH_2)_8O(CH_2CH_2O)_nH$, 2) 3 kmoli $HOCH_2CH_2OSO_3Na$ și 0,75 kmoli $NaHSO_3$, 3) 2 652 kg produs polietoxilat și 0,0804 kg NaOH, 4) 884, 5) ca detergent (este un agent activ de suprafață, neionic). **7.** 1) $CH_3\text{—}CH(CH_3)_2 + CH_2{=}C(CH_3)_2 \rightarrow CH_3\text{—}C(CH_3)_2\text{—}CH_2\text{—}CH(CH_3)_2$ 2) 672 m³; $\rho°$=2,544 kg/l, 3) 3 000 l, 4) Componentă de amestec a benzinelor cu cifră octanică ridicată. **8.** 1) 581,053 kg alcool 95% C_2H_5OH și 1 024,104 kg acid sulfuric 95,6% H_2SO_4, 2) 25%, 3) 518 kg $(C_2H_5)_2O$. **9.** 1) $CH_3(CH_2)_{11}OSO_3Na + HN(CH_3)_2 \xrightarrow{-NaHSO_4} CH_3(CH_2)_{11}N(CH_3)_2 \xrightarrow{+C_6H_5CH_2Cl} CH_3(CH_2)_{11}\overset{+}{N}(CH_2C_6H_5)(CH_3)_2]\cdot Cl^-$, 2) 2,737 kg, 3) 106,094 kg tensidă cationică; 37,777 l $C_6H_5CH_2Cl$. **10.** 1)



2) 1,632 kg $H_2N(CH_2)_3N(CH_3)_2$; 0,756 kg $(CH_3)_2SO_4$; 2,564 kg 1-metilamino-4-bromantrachinonă 99%.

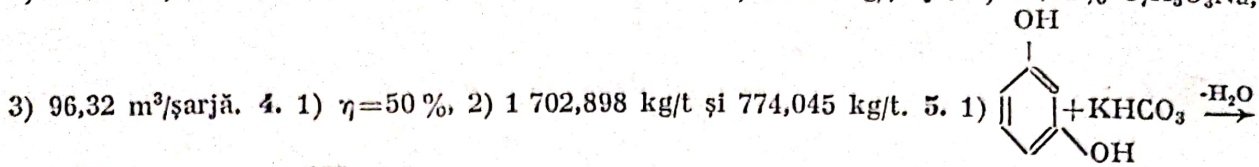
Capitolul 4.9

1. 1) 83 : 17, 2) 0,545 kg/m³, 3) $\rho°$=1,071 kg/m³. **2.** 1) 19,132 g, 2) $\rho°$=0,838 kg/m³. **3.** 1) 2,65% H_3PO_4, 2) 3,039 kg/m³. **4.** 1) CO : CH_3OH=1 : 1,098, 2) $p_{C_2H_4} = p_{CO}$ =9,681 at și p_{CH_3OH}=10,638 at. **5.** 1) $x : y : z$=1 : 1 : 0,5, 2) 136,585 m³/kmol, 3) % C_2H_4 = % CO=40 și % H_2O_{vap}=20. **6.** 1) % C_2H_4 = % CO=27,27 și % NH_3=45,46, 2) 306,85 m³/șarjă. **7.** 1) $\frac{100x}{x + 0{,}97y + 0{,}948z}$ % $C_8H_{16}O$, 2) $\frac{7{,}657}{x}$ t/t.

Scanned with OKEN Scanner

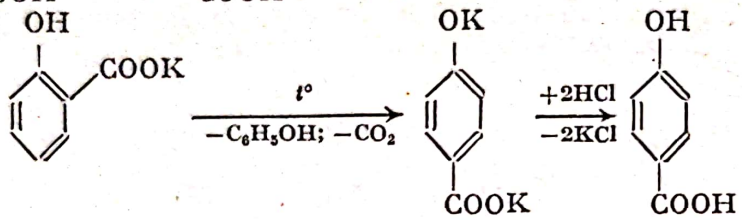
Capitolul 4.10

1. 1) 300 kg/șarjă, 2) 54 l/șarjă, 3) 180,48 kg/șarjă. **2.** 1) $\eta = 31{,}5\,\%$, 2) 57,1536 m^3, 3) Da, reacția având loc cu micșorare de volum. **3.** 1) 593,4 kg/șarjă, 2) 43,84 % $C_7H_5O_3Na$, 3) 96,32 m^3/șarjă. **4.** 1) $\eta = 50\,\%$, 2) 1 702,898 kg/t și 774,045 kg/t. **5.** 1)



, 2) 793,651 kg $C_6H_6O_2$/t și 1 803,751 kg soluție $KHCO_3$ 40 %/t.

6. 1) 2



2) 2 t 3) 1 513,687 kg/t.

Capitolul 4.11

1. 1) 634,192 kg/t, 2) 67,29 % H_2SO_4. **2.** 1) ≈ 2 grupări, 2) 3 111,111 kg/t, 3) 80,95 % H_2SO_4. **3.** 1) 523,399 kg/t, 2) 12,706 kg H_2O. **4.** 1) butanol : anh. ft. = 2,397 : 1 (molar), 2) $\eta = 90{,}90\,\%$. **5.** 1) 675 kg, 2) 524,25 kg $ClSO_3H$ și 100,8 m^3HCl. **6.** 1) 944,648 g/kg, 2) 96,35 % $C_5H_{10}O_2$, 3) 408,497 g. **7.** 1) 85,23 % $C_4H_6O_2$, 2) 2 083,72 m^3 C_2H_2 (necesară)/t și 278,428 m^3 C_2H_2 (cons.)/t. **8.** 1) 3,85 kg, 2) 132,774 g CH_3COOH. **9.** 1) conv. = 90,28 %, 2) 783,2 kg, 2) 66 kg CH_3COOH, 885,879 kg C_2H_5OH și 86,775 kg H_2O. **10.** 1) $612x$ kg, 2) $25{,}925x$ %.

Capitolul 4.12

1. 1) 186 kg $C_6H_5NH_2$ și 240 kg CH_3COOH, 2) 156 kg. **2.** 1) 530,612 kg/șarjă, 2) 2 355,915 kg/șarjă, 3) 147,2 kg C_2H_5OH. **3.** 1) 4,5 ore, 2) 3,04 kg, 3) 93,264 kg/șarjă. **4.** 1) 98,922 %, 2) 100,448 l. **5.** 1) salicilat de metil : anh. acetică = 1 : 1,49 (molar), 2) $\eta = 97{,}422\,\%$; 58,453 kg CH_3COOH.

Capitolul 4.13

1. 1) NaOH : $C_{10}H_7SO_3Na$ = 2,25 : 1, 2) $\eta = 80{,}73\,\%$, 3) 532,434 kg, 4) 72,333 m^3. **2.** 1) 3 944,055 kg, 2) 4 475,524 kg, 3) 947,775 kg. **3.** 1) 2 849,814 kg sol. NaOH 24 % necesară și 1 130,426 kg sol. NaOH consumată, 2) 1,227 m^3. **4.** 1) 98,93 %, 2) 2-antrachinonsulfonat de sodiu : $MgCl_2$ = 2 : 1 (molar). **5.** 1) 204,166 kg/șarjă, 2) 2 500 kg/șarjă, 3) $6x$ g. **6.** 1) $C_6H_5SO_3Na$: : NaOH = 1 : 3 (molar), 2) 411,764 kg/t, 3) 1 153,846 kg . **7.** 1) 212,5 kg NaOH și 892,5 kg KOH, 2) 381,5 kg. **8.** 1) 1 800 kg/șarjă, 2) 537,6 kg KOH și 1 516,8 kg K_2SO_3. **9.** 1) 107,8 kg, 2) 11,203 kmoli. **10.** 1) 818,181 kg, 2) grăsime : H_2O = 1 : 44,353 (molar). **11.** 1) 2 308,571 kg/h, 2) % C_3H_6O = 4,712, % NaOH = 0,032 și % NaCl = 4,753. **12.** 1) 1-clorpentan : 2-clorpentan : : 3-clorpentan = 3 : 3 : 4 (molar), 2) 4 034,09 kg/t. **13.** 1) 1 063,829 kg benzen/t, 1 909,438 m^3 (c.n.) aer/t, 12,22 m^3 (c.n.) HCl/t și 18 412,435 kg H_2O/t, 2) 337,561 kg/t. **14.** 1) $0{,}321x$ kg/t. 2) $6{,}913x$ kg/h, 3) 547,41 m^3 (c.n.)/t **15.** 1) 512,163 m^3 C_2H_4/t și 514,233 m^3 O_2/t, 2) C_2H_4 : : O_2 = 1 : 1,0159 (molar). **16.** 1) 74,049 kg/m^3, 2) 744,544 g/m^3, 3) 1 992,802 g/m^3.

Capitolul 4.14

1. 1) $C_6H_5ClO : C_8H_4O_3 : H_2SO_4 : H_3BO_3 : H_2O = 1 : 1{,}15 : 10{,}4 : 360$; $\eta_i = 73{,}025\,\%$, 2) 971,126 kg $C_8H_4O_3$/t și 733,196 kg C_6H_5ClO/t. **2.** 1) 208 kg $C_{14}H_8O_2$, 1 548,936 kg acid sulfuric 94 % H_2SO_4, 207,76 kg Fe și 114,268 kg $C_3H_8O_3$, 2) 4 194,350 kg H_2O, 3) 256,744 kg.

Scanned with OKEN Scanner

3. 1) 1 000 kg sol. NaOH 4% și 370,391 kg sol. NaOH 30%, 2) 373,333 m^3, 3) 758,4 kg **4.** 1) 806,666 kg $C_6H_5N(CH_3)_2$ și 300 kg sol. CH_2O 40%, 2) 64,533 kg $C_6H_5N(CH_3)_2$ și 9,6 kg CH_2O. **5.** 1) 424,570 kg Cl_3CCHO și 1 424,829 kg C_6H_5Cl, 2) 95,857 kg. **6.** 1) 215,555 kg KSCN și 177,777 kg Br_2, 2) 7,2 m^3, 3) 1 141,463 kg. **7.** 1) 0,404 kg CH_3COONa/kg și 0,262 kg NaCl/kg, 2) 161,389 kg.

Capitolul 4.15

1. Indicație: Poliacetatul de vinil inițial se va considera ca avînd o structură strict lineară; conv.=75%. **2.** 1) Fracțiile molare vor fi: $x_{C_4H_6}=0{,}8$ și $x_{C_8H_8}=0{,}2$; 67,5% C_4H_6 și 32,5% C_8H_8, 2) Cei doi monomeri au aceeași formulă brută (CH), deci nu diferă prin procentul gravimetric de C sau H. **3.** 1) $\bar{n}=5$. 2) conv.=99%. **4.** $\bar{n}_{max}=6$. **5.** 1) 63,6%, 2) 0,58526. **6.** $x_{ACN}=0{,}250$, $x_{Bu}=0{,}125$ și $x_{St}=0{,}625$. **7.** 1) 1 040 kg, 2) 4 910 kg.

Capitolul 4.16

1. 1) 416,666 kg/șarjă, 2) 276 kg/șarjă, 3) 23,62%, 4) 144 kg/șarjă. **2.** 358,6 kg 2-nitroanilină, 179,4 kg $NaNO_2$, 331,24 kg H_2SO_4, 460,2 kg $CH_3COCH_2COHNC_6H_5$ și 5 200 kg sol. Na_2CO_3 8,48%. **3.** I. 1) 249,75 kg, 2) 36,54% II. 1) anilină : aduct bisulfitic =1 : 1,014, 2) 514,634 kg produs A și 1 644,75 kg suspensie produs A III. 1) 456,768 kg, 2) 30,48% IV. 881,527 kg.V. 1) 289,69 kg, 2) 99,16%. **4.** 1) Cetonă Michler : NH_4Cl : $ZnCl_2$=1 : 4,917 : 1,970, 2) η=46,12%. **5.** I. 1) 220 kg, 2) 76,666 kg II. 1) 2-naftol : $ZnCl_2$=1 : 323, 2) 227,1 kg. **6.** 1) 136,85 kg, 2) 40,36% $C_8H_4O_2Cl_2$, 3) 111,5 kg/șarjă. **7.** 1) 142,342 kg $C_{15}H_{10}BrNO_2$ și 54,955 kg C_2H_7NO, 2) 47,973 kg.

Capitolul 4.17

1. I. 1) 148,54 kg *p*-$O_2NC_6H_4Cl$, 43,383 kg C_2H_5OH și 52,814 kg KOH, 2) 145,29 kg. II. 1) 731,25 l , 2) 89,05 kg, 3) 6,154 n. III. 1) 93,023%, 2) 56,55%. **2.** 1) C_2H_5OH : $CaCl_2$: : HCl=4 : 1 : 4 (molar), 2) 84,063% C_2H_5Cl; 902,757 g C_2H_5OH/kg. **3.** 1) 481,171 kg C_2H_5OH/t și 5 313,807 kg $CaOCl_2$/t, 2) 543,933 g $(HCOO)_2Ca$/kg. **4.** 1) η_{global}=61,1%, 2) 79,05 kg C_2H_5ClO, 71,685 kg $C_4H_{11}N$, 108 kg $C_6H_{15}NO$ și 152,307 kg $C_9H_{11}NO_2$; 33,692 kg HCl și 27,6 kg C_2H_5OH. **5.** 1) 199,92 kg, 2) 133,665 kg, 3) 45,22 kg NH_3 și 162,26 kg vitamină PP. **6.** 1) 1 kg/kg, 2) 240,206 kg; 22,4 m^3 HCl, 3) 206,227 kg, 4) 97,046 kg. **7.** 1) 280 kg sol $NaHCO_3$ 30%; 131,25 kg $C_7H_6NO_3Na$, 2) 28,515 kg, 3) 112,455 kg. **8.** 1) 119,23 kg $C_6H_5NH_2$/kmol, 112,82 kg $CH_3COCOOH$/kmol și 135,897 kg/kmol, 2) 4 761,697 kg. **9.** 1) $C_7H_6O_3$: $C_4H_6O_3$= =1 : 1,665, 2) η=76,67%, 3) 2,116 kmoli . **10.** 1) 261,66 kg, 2) 178,75 kg, 3) 171,08 kg. **11.** 57,391 kg $C_{15}H_{20}O_4$ și 32,608 kg CH_4N_2O, 2) 9,2 kg C_2H_5OH.

Capitolul 4.18

1. 1) η_{Cl_2}=86,37% și $\eta_{C_6H_6}$=80,07%, 2) NaOH : Cl_2=1 : 7,88 (molar), 3) 63,377 kg, 4) 14,88%. **2.** 1) η=72%, 2) 506,25 kg C_6H_5Cl și 3 000 kg acid sulfuric 98% H_2SO_4, 3) 7 997,52 kg. **3.** 1) 714,163 kg, 2) % $C_6H_3Cl_2ONa$=26,56 și % NaOH=5,74, 3) 173,926 kg. **4.** 97,872 kg, 2) 104 kg. **5.** 1) 840,425 kg $C_2H_7O_2PS_2$/șarjă și 914,893 kg $C_8H_{12}O_4$/șarjă, 2) 86,843x kg, 3) 59,574 m^3, 4) 606,135 kg, **6.** 1) anh. ft. : *n*-butanol = 1 : 2,6 (molar), 2) 563,026 kg *n*-butanol/t și 560,393 kg anh. ft./t, 3) 132,754 kg. **7.** 1) 410,546 kg C_2H_5Br/t și 512,241 kg $HgCl_2$/t, 2) 50 kg. **8.** 1) 701,754 kg/t, 2) 350,877 kg. **9.** 1) 99,6% $C_{11}H_{10}N_2S$, 2) 418,041 g NH_4SCN/kg.

Capitolul 4.19

1. 1) 554,13 kg $C_{12}H_{24}$/t și 257,275 kg C_6H_6/t, 2) 812,648 kg . **2.** 1) $C_{10}H_8$: CH_2O : H_2SO_4= =1 : 0,6848 : 1,28 (molar), 2) η=90,625%, 3) 92,4375 kg. **3.** 1) 190x kg, 2) 80,18%. **4.** 1) 5,1216 kmol, 2) 596,666 kg $ClSO_3H$ și 114,723 m^3 HCl. **5.** 1) $C_{18}H_{35}OH$: $C_{16}H_{33}OH$= =1 : 1,968 (molar), 2) 2 146,591 kg. **6.** 1) % $(CH_3)_2NH$=1,05, % $C_{12}H_{25}N(CH_3)_2$=48,04 și % H_2SO_4=22,1, 2) 1 033,815 kg. **7.** 1) 1,194 kg, 2) $\bar{n}$=2. **8.** 1) 710,41 kg, 2) 172,034 m^3, 3) 997,349 kg. **9.** 1) 747,875 kg, 2) 1 747,875 kg. **10.** 1) 467,64 kg, 2) 684,8 kg, 3) 529,232 kg.

Scanned with OKEN Scanner

BIBLIOGRAFIE

1. Albert, F., Bărbulescu, N., Hölszky, C., Greff, C. *Analiza chimică organică*, ediția a II-a. Editura tehnică, București, 1966.
2. Anastasiu, S., Jelescu, E. *Detergenți și alți agenți de suprafață*. Editura tehnică, București, 1968.
3. Atanasiu, I. A., Facsko, G. *Electrochimie*. Editura tehnică, București, 1958.
4. Avram, M. *Antidăunători*. Editura Academiei R.S.R., București, 1974.
5. Avram, R. *Tehnologie chimică generală* (Manual pentru liceele industriale de chimie, anul III). Editura didactică și pedagogică, București, 1964.
6. Baltă, P. *Tehnologia sticlei*. Editura didactică și pedagogică, București, 1966.
7. Beral, E., Zapan, M. *Chimie organică*. Editura tehnică, București, 1973.
8. Beskov, S. D. *Calcule tehno-chimice* (trad. din l. rusă), Editura tehnică, București, 1970.
9. Blok, N. I. *Analiza chimică calitativă* (trad. din l. rusă), Editura tehnică, București, 1955.
10. Bratu, Em. A. *Operații și utilaje în industria chimică*, vol. I. Editura tehnică, București, 1969.
11. Ciorănescu E. *Medicamente de sinteză*. Editura tehnică, București, 1966.
12. Dinescu, R. *Bazele tehnologiei ceramice și refractarelor*. Editura tehnică, București, 1966.
13. Drimuș, I., Lupu, A. *Tehnologie chimică organică* (Manual pentru liceele industriale cu profil de chimie, anii III—IV și școli de maiștri). Editura didactică și pedagogică, București, 1976.
14. Drimuș, I., Spiliadis, A,. Stoica, R. *Procese fundamentale în industria organică de sinteză*, vol. I, Editura tehnică, București, 1962.
15. Drimuș, I., Spiliadis, A., Stoica, R. *Procese fundamentale în industria organică de sinteză*, vol. II, Editura tehnică, București, 1964.
16. Drimuș, I., Spiliadis, A., Stoica, R. *Procese fundamentale în industria organică de sinteză*, vol. III, Editura tehnică, București, 1966.
17. Emanuel, N., Knorre, D. *Cinétique chimique*, Editions Mir, Moscou, 1975.
18. Floarea, O., Smigelschi, O. *Calcule de operații și utilaje din industria chimică*, Editura tehnică, București, 1966.
19. Floru, L., Urseanu, F., Tărăbășanu, C. *Tehnologia intermediarilor aromatici*. Institutul Politehnic, București, 1977.
20. Glinka, N. *Problems in general chemistry*. Mir publishers, Moscow, 1973.
21. Ionescu, N. *Tehnologia azotului*. Editura didactică și pedagogică, București, 1964.
22. Ionescu, T. D. *Tehnologie chimică generală*, vol. I, Litografia învățământului, București, 1956.
23. Ionescu, T. D. *Tehnologie chimică generală*, vol. II, Litografia învățământului, București, 1956.
24. Ionescu, T. D. *Tehnologie chimică generală*, vol. III, Litografia învățământului, București, 1957.
25. Ionescu, T. D., Tudorache, G., Floarea, M., Stoica, F., Turțoi, D. *Lucrări practice Tehnologie chimică generală*. Institutul Politehnic, București, 1973.
26. Karapetiant, M. H. *Exemple și probleme de termodinamică chimică* (trad. din l. rusă), Editura tehnică, București, 1955.

Scanned with OKEN Scanner

27. Kirčev, V. *Cours de chimie physique*, Editions Mir, Moscou, 1968.
28. Levenspiel, O. *Tehnica reacţiilor în ingineria chimică* (trad. din l. engleză), Editura tehnică, Bucureşti, 1967.
29. Malin, K. M., Arkin, N. L., Boreskov, G. K., Slinko, G. M. *Tehnologia acidului sulfuric* (trad. din l. rusă), Editura tehnică, Bucureşti, 1953.
30. Mihail, R. *Reactoare chimice*, vol. I, Institutul Politehnic, Bucureşti, 1971.
31. Mihăilescu, V., Daneş, F., *Chimie fizică*. Editura didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1968.
32. Moldovan, I., Popovici, N. *Tehnologia îngrăşămintelor minerale*, vol. I, Editura tehnică, Bucureşti, 1962.
33. Mureşan, I. *Chimia macromoleculelor*. Editura didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1967.
34. Negoiu, D. *Tratat de chimie anorganică*, vol. I, Editura tehnică, Bucureşti, 1972.
35. Neniţescu, C. D. *Chimie generală*. Editura didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1972.
36. Neniţescu, C. D. *Chimie organică*, vol. I, ediţia a VII-a, Editura didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1974.
37. Neniţescu, C. D. *Chimie organică*, vol. II, ediţia a VII-a, Editura didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1974.
38. Niac, G. *Chimie fizică*, Editura didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1966.
39. Nicolescu, I. V., Ababi, V., Kulcsar, G. *Tehnologie chimică generală*, vol. I, Editura tehnică, Bucureşti, 1960.
40. Petcov, N., Roman, V., Bordeianu, D. *Electroliza clorurii de sodiu*. Editura tehnică, Bucureşti, 1959.
41. Pincovschi, E. *Tehnologia acidului sulfuric şi a compuşilor intermediari*. Editura tehnică, Bucureşti, 1967.
42. Pincovschi, E., Floarea, M., Baltă, P. *Tehnologie chimică generală*. (Manual pentru licee cu profil chimie industrială, anul I). Editura didactică şi pedagogică, Bucureşti 1975.
43. Reichel, I. *Chimia şi tehnologia coloranţilor azoici*. Editura Academiei R.P.R., Bucureşti, 1955.
44. Reichel, I. *Tehnologia coloranţilor antrachinonici*. Editura Academiei R.P.R., Bucureşti, 1961.
45. Sanielevici, H., Floru, L. *Sinteza intermediarilor aromatici şi a coloranţilor*, ediţia a II-a, Editura didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1971.
46. Sereda, I. P. *Concursnie zadaci po himii*, izdanie vtoroe, Izdateliscoe obiedinenie „Vişcia şcola". Golovnoe izdatelisvo, Kiev, 1976.
47. Teoreanu, I. *Bazele tehnologiei lianţilor*. Editura tehnică, Bucureşti, 1975.
48. Teoreanu, I. *Tehnologia lianţilor şi betoanelor*. Editura didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1966.
49. Watelle, G., Niepce C. J. *Exercices et problemes de chimie generale* tome I, Armand Colin collection U, Paris, 1968.
50. Weast, R. C. *Handbook of chemistry and physics*. Chemical rubber Co., 51st edition 1971, U.S.A.
51. Winnacker, K., Küchler, L. *Tehnologie chimică anorganică* (trad. din l. germană), vol. I, Editura tehnică, Bucureşti, 1962.
52. * * * *Îndrumar pentru lucrări practice de chimie organică*. Editura didactică şi pedagogică Bucureşti, 1967.
53. * * * *Manualul inginerului chimist*, vol. I, Editura tehnică, Bucureşti, 1951.
54. * * * *Manualul inginerului chimist*, vol. II, Editura tehnică, Bucureşti 1952.
55. * * * *Manualul inginerului chimist*, vol. I, Editura tehnică, Bucureşti, 1972.
56. * * * *Manualul inginerului chimist*, vol. II, Editura tehnică, Bucureşti 1972.
57. * * * *Tehnologia clorului şi a produselor clorosodice* (Manual pentru şcolile tehnice de maiştri), Editura didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1961.
58. * * * *Tehnologia sodei şi a produselor sodice* (Manual pentru şcolile tehnice de maiştri), Editura didactică şi pedagogică, Bucureşti 1960.

Scanned with OKEN Scanner

Masele atomice ale elementelor (date de Uniunea Internațională de Chimie Pură și Aplicată, 1969)

Denumire	Simbol	Număr atomic	Masă atomică[1]	Denumire	Simbol	Număr atomic	Masă atomică[1]
Actiniu	Ac	89	[227]	Mangan	Mn	25	54,9380
Aluminiu	Al	13	26,9815	Mendeleviu	Md	101	[256]
Americiu	Am	95	[243]	Mercur	Hg	80	200,59
Antimoniu	Sb	51	121,75	Molibden	Mo	42	95,94
Argint	Ag	47	107,868	Neodim	Nd	60	144,24
Argon	Ar	18	39,948	Neon	Ne	10	20,179
Arsen	As	33	74,9216	Neptuniu	Np	93	237,0482
Astatin	At	85	[210]	Nichel	Ni	28	58,71
Aur	Au	79	196,9665	Niobiu	Nb	41	92,9064
Azot	N	7	14,0067	Nobeliu	No	102	[254]
Bariu	Ba	56	137,34	Osmiu	Os	76	190,2
Beriliu	Be	4	9,01218	Oxigen	O	8	15,9994
Berkeliu	Bk	97	[247]	Paladiu	Pd	46	106,4
Bismut	Bi	83	208,9806	Platină	Pt	78	195,09
Bor	B	5	10,81	Plumb	Pb	82	207,2
Brom	Br	35	79,904	Plutoniu	Pu	94	[242]
Cadmiu	Cd	48	112,40	Poloniu	Po	84	[210]
Calciu	Ca	20	40,08	Potasiu	K	19	39,102
Californiu	Cf	98	[251]	Praseodim	Pr	59	140,9077
Carbon	C	6	12,011	Prometiu	Pm	61	[147]
Ceriu	Ce	58	140,12	Protactiniu	Pa	91	231,0359
Cesiu	Cs	55	132,9055	Radiu	Ra	88	226,0254
Clor	Cl	17	35,453	Radon	Rn	86	[222]
Cobalt	Co	27	58,9332	Reniu	Re	75	186,2
Crom	Cr	24	51,996	Rodiu	Rh	45	102,9055
Cupru	Cu	29	63,546	Rubidiu	Rb	37	85,4678
Curiu	Cm	96	[247]	Ruteniu	Ru	44	101,07
Disprosiu	Dy	66	162,50	Samariu	Sm	62	150,4
Einsteiniu	Es	99	[254]	Scandiu	Sc	21	44,9559
Erbiu	Er	68	167,26	Seleniu	Se	34	78,96
Europiu	Eu	63	151,96	Siliciu	Si	14	28,086
Fer	Fe	26	55,847	Sodiu	Na	11	22,9898
Fermiu	Fm	100	[253]	Staniu	Sn	50	118,69
Fluor	F	9	18,9984	Stronțiu	Sr	38	87,62
Fosfor	P	15	30,9738	Sulf	S	16	32,06
Franciu	Fr	87	[223]	Taliu	Tl	81	204,37
Gadoliniu	Gd	64	157,25	Tantal	Ta	73	180,9479
Galiu	Ga	31	69,72	Techneţiu	Tc	43	98,9062
Germaniu	Ge	32	72,59	Telur	Te	52	127,60
Hafniu	Hf	72	178,49	Terbiu	Tb	65	158,9254
Heliu	He	2	4,00260	Titan	Ti	22	47,90
Hidrogen	H	1	1,0080	Toriu	Th	90	232,0381
Holmiu	Ho	67	164,9303	Tuliu	Tm	69	168,9342
Indiu	In	49	114,82	Uraniu	U	92	238,029
Iod	I	53	126,9045	Vanadiu	V	23	50,9414
Iridiu	Ir	77	192,22	Wolfram	W	74	183,85
Kripton	Kr	36	83,80	Xenon	Xe	54	131,30
Lantan	La	57	138,9055	Yterbiu	Yb	70	173,04
Lawrenciu	Lr	103	[257]	Ytriu	Y	39	88,9059
Litiu	Li	3	6,941	Zinc	Zn	30	65,37
Luteţiu	Lu	71	174,97	Zirconiu	Zr	40	91,22
Magneziu	Mg	12	24,305	—	—	104	—

[1] În scara $^{12}C=12{,}000\,000$. Masele atomice sînt măsurate cu precizie variind între ± 1 și ± 3 a ultimei zecimale indicate.

Scanned with OKEN Scanner

Solubilitatea cîtorva săruri în apă

Substanța	Solubilitatea substanței anhidre S $\left[\frac{\text{g substanță dizolvată}}{100\ \text{g apă}}\right]$ la temperatura [°C]										
	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
NaCl	35,6	35,7	35,85	36,05	36,32	36,72	37,05	37,5	38,05	38,7	39,2
$NaClO_3$	80,5	—	96,1	—	115,2	—	138	—	167	—	204
$NaNO_3$	70,7	—	88	—	104,9	—	124,7	—	148	—	176
Na_2SO_4	—	—	53,25	50,25	48,1	46,6	45,26	—	43,09	—	42,3
Na_2CO_3	6,86	11,98	21,58	39,7	48,9	47,2	46,2	45,2	44,5	44,5	44,5
$NaHCO_3$	6,89	8,20	9,57	11,09	12,7	—	16,0	—	19,7	—	23,6
KCl	28,15	31,3	34,35	37,3	40,3	43,1	45,6	48,3	51	53,4	56,2
KBr	54	—	65,6	—	76,1	—	85,9	—	95,3	—	104,9
$KClO_3$	3,3	—	7,3	—	14,5	—	25,9	—	39,7	—	56,2
KNO_3	13,25	21	31,5	45,6	63,9	85,7	109,9	—	169	—	245,2
K_2SO_4	7,33	9,2	11,15	12,91	14,79	16,5	18,2	—	21,29	—	24,10
NH_4Cl	29,7	33,5	37,4	—	46	—	55,3	—	65,6	—	77,3
NH_4NO_3	118,5	150,3	187,7	232	283	344	415	499	614	777	1 023
$(NH_4)_2SO_4$	70,4	72,7	75,4	78,1	81,2	84,3	87,4	90,5	94,1	—	102
NH_4HCO_3	11,9	16,1	21,7	—	36,6	—	59,2	—	109,2	—	355
$MgCl_2$	—	53,5	54,25	55,3	57,5	58,7	60,7	—	65,87	—	72,7
$Mg(NO_3)_2$	63,9	—	70,5	—	81,8	—	93,7	—	110,9	—	—
$MgSO_4$	—	30,05	35,7	40,8	45,4	—	54,4	—	—	51,5	48
$Ca(NO_3)_2$	101	127	152,6	196	—	—	—	—	—	—	—
$CaSO_4$	0,176	0,193	0,204	0,210	0,212	0,201	—	0,197	—	—	0,162
$BaCl_2$	30,7	33,3	35,6	—	40,8	—	46,4	—	52,5	—	58,7
$BaSO_4$	0,170	—	0,230	—	—	0,336	—	—	—	—	0,390
$AlCl_3$	44,9	—	45,6	—	46,3	—	47	—	47,7	—	—
$Al_2(SO_4)_3$	31,2	—	36,3	—	45,6	—	58	—	73	—	89
$FeCl_2$	49,9	—	62,6	—	68,6	—	78,3	—	—	—	94,2
$FeCl_3$	74,5	81,8	91,9	106,6	—	315	373	—	525,1	—	537
$AgNO_3$	115	159,7	215,5	281,7	334,8	400	471	—	652	762	1 024
$CuSO_4$	14,8	—	20,9	—	29	—	39,1	—	53,6	—	73,6
$ZnSO_4$	41,6	47,1	53,8	61,3	70,4	75,7	76,5	—	66,7	—	60,5
$Pb(NO_3)_2$	36,4	—	52,2	—	69,4	—	88	—	107,5	—	127,3
CH_3COONa	36,3	40,8	46,2	54,2	65,3	—	139,2	—	153,2	—	170,3
$(CH_3COO)_2Ca$	37,4	36	34,7	33,8	33,2	—	32,7	—	33,5	—	29,7
HCOONa	43,8	59,4	85,3	—	107	—	121	—	198	—	160
$(HCOO)_2Ca$	16,2	16,4	16,6	16,8	17,1	—	17,6	—	18	—	18,4
NaOOC—COONa	2,75	—	3,42	—	—	—	—	—	—	—	6,33
$(COO)_2Ca$	0,40	0,49	0,57	—	0,76	—	1	—	1,27	—	1,54
KI	127,8	—	144,5	—	161	—	176,2	—	191,5	—	208

Scanned with OKEN Scanner

ANEXA III

Solubilitatea unor gaze în apă $v\left[\frac{\text{ml gaz diz.}}{\text{100 ml apă}}\right]$ **la 760 mm Hg şi temperatura [°C]**

°C	H_2	O_2	N_2+ 1,185% Ar	N_2	aer*	N_2O	NO	CO	CH_4	C_2H_6	C_2H_4	C_2H_2	CO_2	H_2S
0	2,148	4,889	2,354	2,312	2,885	—	7,381	6,537	5,563	9,874	22,6	173	171,3	467
5	2,044	4,287	2,086	2,050	2,547	104,8	6,461	3,149	4,805	8,033	19,1	149	142,4	397,7
10	1,955	3,802	1,861	1,829	2,268	87,8	5,709	2,816	4,177	6,561	16,2	131	119,4	339,9
15	1,883	3,415	1,685	1,656	2,048	73,79	5,147	2,543	3,690	5,504	13,9	115	101,9	294,5
20	1,819	3,103	1,545	1,518	1,871	62,95	4,706	2,319	3,308	4,724	12,2	103	87,8	258,2
25	1,754	2,831	1,434	1,410	1,727	54,44	4,323	2,142	3,006	4,104	10,8	93	75,9	228,2
30	1,699	2,608	1,342	1,319	1,607	28,03	4,004	1,998	2,762	3,624	9,8	84	66,5	203,7
35	1,666	2,440	1,256	1,235	1,504	—	3,734	1,877	2,546	3,230	—	—	59,2	183,1
40	1,644	2,306	1,184	1,164	1,415	18,12	3,507	1,775	2,369	2,915	—	—	53	166
45	1,624	2,187	1,130	1,111	1,352	—	3,311	1,690	2,238	2,660	—	—	47,9	151,6
50	1,608	2,090	1,088	1,071	1,298	15,03	3,152	1,615	2,134	2,459	—	—	43,6	139,2
60	1,600	1,946	1,023	—	1,216	8,745	2,954	1,488	1,954	2,177	—	—	35,9	119
70	1,600	1,833	0,977	—	1,156	5,925	2,810	1,440	1,825	1,948	—	—	—	102,2
80	1,600	1,761	0,958	—	1,126	5,50	2,700	1,430	1,770	1,826	—	—	—	91,7
90	1,600	1,720	0,950	—	1,110	—	2,650	1,420	1,735	1,760	—	—	—	84
100	1,600	1,720	0,950	—	1,110	—	2,630	1,410	1,700	1,720	—	—	—	81

* solubilitatea aerului a fost calculată pe bază solubilităţii oxigenului şi a azotului, în funcţie de conţinutul procentual volumetric al acestora, aplicîndu-se şi o corecţie pentru conţinutul constant în argon.

Scanned with OKEN Scanner

Solubilitatea unor gaze în apă $S\left[\frac{\text{g gaz diz.}}{100\text{ g apă}}\right]$ **la 760 mm Hg* şi temperatura [°C]**

°C	H_2	O_2	N_2 (cu 1,185% Ar)	CO_2	SO_2	NH_3	Cl_2	HCl
0	0,0001922	0,006945	0,002942	0,3346	—	89,9	1,46	82,5
2	—	—	—	—	—	85,3	—	81,4
4	—	—	—	—	—	80,9	—	80,4
5	0,0001824	0,006072	0,002600	0,2774	—	—	—	—
6	—	—	—	—	—	76,5	1,08	79,3
8	—	—	—	—	—	72,4	—	78,3
10	0,0001740	0,005368	0,002312	0,2318	15,39	68,4	0,9972	77,2
12	—	—	—	—	—	64,6	0,9346	76,2
14	—	—	—	—	—	61,1	0,8768	75,2
15	0,0001668	0,04802	0,002085	0,1970	12,73	—	0,8495	—
16	—	—	—	—	—	57,8	0,8232	74,2
18	—	—	—	—	—	54,6	0,7738	73,1
20	0,0001603	0,004340	0,001901	0,1688	10,64	51,8	0,7293	72,1
22	—	—	—	—	—	49	0,6918	71
24	—	—	—	—	—	46,7	0,6572	70
25	0,0001535	0,003931	0,001751	0,1449	8,98	—	0,6413	—
26	—	—	—	—	—	44,6	0,6259	69,1
28	—	—	—	—	—	42,6	0,5975	68,2
30	0,0001474	0,003588	0,001624	0,1257	7,56	40,8	0,5723	67,3
35	0,0001425	0,003315	0,001501	0,1105	—	—	0,5104	—
40	0,0001384	0,003082	0,001391	0,0973	5,54	33,8	0,4590	63,3
45	0,0001341	0,002858	0,001300	0,0860	—	—	0,4228	—
50	0,0001287	0,002657	0,001216	0,0761	4,14	28,4	0,3925	59,6
60	0,0001178	0,002274	0,001052	0,0576	3,25	—	0,2395	56,1
70	0,0001002	0,001856	0,000851	—	2,61	—	0,2793	—
80	0,000079	0,001381	0,000660	—	2,13	—	0,2227	—
90	0,000046	0,000790	0,000380	—	1,805	—	0,1270	—
100	0,000000	0,000000	0,000000	—	—	—	0,0000	—

*Presiunea parţială a gazului + presiunea de vapori a apei, la temperatura respectivă de absorbţie.

Scanned with OKEN Scanner

Concentrația procentuală de masă și densitatea unor acizi și baze, temperatura de 18°C

%	H_2SO_4	HNO_3	HCl	NaOH	KOH	NH_3
2	1,013	1,0105	1,009	1,022	1,012	0,991
4	1,027	1,022	1,019	1,046	1,033	0,983
6	1,040	1,033	1,029	1,069	1,048	0,973
8	1,055	1,044	1,039	1,092	1,065	0,967
10	1,069	1,056	1,049	1,115	1,082	0,960
12	1,083	1,068	1,059	1,137	1,100	0,958
14	1,098	1,080	1,069	1,159	1,118	0,946
16	1,112	1,093	1,079	1,181	1,137	0,939
18	1,127	1,106	1,089	1,203	1,156	0,932
20	1,143	1,119	1,100	1,225	1,176	0,926
22	1,158	1,132	1,110	1,247	1,196	0,919
24	1,174	1,145	1,121	1,268	1,217	0,913
26	1,190	1,158	1,132	1,289	1,240	0,908
28	1,205	1,171	1,142	1,310	1,263	0,903
30	1,224	1,184	1,152	1,332	1,286	0,898
32	1,238	1,198	1,163	1,352	1,310	0,893
34	1,255	1,211	1,173	1,374	1,334	0,889
36	1,273	1,225	1,183	1,395	1,358	0,884
38	1,290	1,238	1,194	1,416	1,384	—
40	1,307	1,251	—	1,437	1,411	—
42	1,324	1,264	—	1,458	1,437	—
44	1,342	1,277	—	1,478	1,460	—
46	1,361	1,290	—	1,499	1,485	—
48	1,380	1,303	—	1,519	1,511	—
50	1,399	1,316	—	1,540	1,538	—
52	1,419	1,328	—	1,560	1,564	—
54	1,439	1,340	—	1,580	1,590	—
56	1,460	1,351	—	1,601	1,616	—
58	1,482	1,362	—	1,622	—	—
60	1,503	1,373	—	1,643	—	—
62	1,525	1,384	—	—	—	—
64	1,547	1,394	—	—	—	—
66	1,571	1,403	—	—	—	—
68	1,594	1,412	—	—	—	—
70	1,617	1,421	—	—	—	—
72	1,640	1,429	—	—	—	—
74	1,664	1,437	—	—	—	—
76	1,687	1,445	—	—	—	—
78	1,710	1,453	—	—	—	—
80	1,732	1,460	—	—	—	—
82	1,755	1,467	—	—	—	—
84	1,776	1,474	—	—	—	—
86	1,793	1,480	—	—	—	—
88	1,808	1,486	—	—	—	—
90	1,819	1,491	—	—	—	—
92	1,830	1,496	—	—	—	—
94	1,837	1,500	—	—	—	—
96	1,840	1,504	—	—	—	—
98	1,841	1,510	—	—	—	—
100	1,838	1,522	—	—	—	—

Scanned with OKEN Scanner

Călduri de dizolvare ale unor substanțe în apă. Căldura de dizolvare ΔH_s dată în tabel reprezintă căldura, în kcal, degajată sau absorbită prin dizolvarea unui mol de substanță în n moli de apă, la temperatura respectivă

Substanța 1 mol	Temperatura °C	H_2O n moli	ΔH kcal/mol	Substanța 1 mol	Temperatura °C	H_2O n moli	ΔH kcal/mol
$AlCl_3$	18	600	− 77,9	K_2SO_4	18	∞	+ 6,32
$AlCl_3 \cdot 6H_2O$	18	600	− 13,2	KNO_3	18	∞	+ 8,633
$Al_2(SO_4)_3$	18	∞	−126	K_2CO_3	18	400	− 6,63
$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$	17	388	− 6,80	$KHCO_3$	18	2 000	+ 5,13
$AgNO_3$	18	200	+ 5,44	$KClO_3$	18	∞	+10,31
NH_3 (l)	2	200	− 3,28	$KClO_4$	25	1 800	+12,28
NH_3 (g)	18	200	− 8,35	$KMnO_4$	18	400	+10,4
NH_4Cl	18	∞	+ 3,818	CH_3COOK	18	200	− 3,34
NH_4Br	18	200	+ 4,45	$NaOH$	18	∞	−10,18
NH_4I	18	200	+ 3,56	NaF	18	∞	+ 0,271
$(NH_4)_2SO_4$	18	∞	+ 2,75	$NaCl$	18	∞	+ 1,164
NH_4NO_3	18	∞	+ 6,47	$NaBr$	18	∞	+ 0,58
NH_4HCO_3	18	1 200	+ 6,8	NaI	18	200	− 1,562
$Ba(OH)_2$	18	400	− 11,78	Na_2SO_4	18	∞	− 0,28
$Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$	15	660	+ 14,5	$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$	18	400	+18,9
$BaCl_2$	18	400	− 2,07	$NaNO_3$	18	738	+ 3,55
$BaCl_2 \cdot 2H_2O$	18	400	+ 4,92	Na_2CO_3	18	400	− 5,63
$Ca(OH)_2$	18	2 500	− 2,79	$Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$	18	400	+16,39
$CaCl_2$	18	∞	− 18,517	$NaHCO_3$	18	1 800	+ 4,1
$CaCl_2 \cdot 6H_2O$	19	400	+ 4,3	$NaClO_3$	18	∞	+ 5,37
CO (g)	18	sat	− 2,76	$NaClO_4$	18	400	+ 3,33
CO_2 (g)	18	sat	− 4,76	$Na_2B_4O_7$	18	900	−10,0
$FeCl_2$	18	350	− 17,85	$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$	18	1 600	+25,85
$FeCl_3$	18	1 000	− 31,7	CH_3COONa	18	200	− 3,87
$FeCl_3 \cdot 6H_2O$	21	1 200	− 5,73	$CH_3COONa \cdot 3H_2O$	21	200	+ 4,6
$FeSO_4$	18	400	− 14,68	Anilină	15	200	+ 0,1
$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	18	400	+ 4,4	Acid citric $\cdot H_2O$	15	100	+ 6,4
HF	18	600	− 4,7	Acid oxalic	15	100	+ 2,29
$MgCl_2$	18	800	− 35,92	Acid oxalic $\cdot 2H_2O$	15	100	+ 8,49
$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	18	∞	− 3,4	Acid salicilic	11	100	+ 8,5
KOH	18	∞	− 12,91	Glicerină	20	140	− 1,406
KF	18	400	− 3,86	Glucoză	15	100	+ 2,25
KCl	18	∞	+ 4,404	Lactoză	15	100	+ 1,83
KBr	18	200	+ 5,1	Uree	10,5	660	+ 3,69
KI	25	200	+ 4,91	Zaharoză	15	200	+ 0,91

Scanned with OKEN Scanner

Călduri de dizolvare şi de diluare ale unor acizi la 25°C. Căldura de dizolvare ΔH_s dată în tabel reprezintă căldura, în kcal, degajată sau absorbită prin dizolvarea unui mol de acid în n moli de H_2O. Căldura de diluare este egală cu diferenţa căldurilor de dizolvare corespunzătoare concentraţiilor respective (iniţială şi finală)

Acid clorhidric HCl

$n=$	1	2	3	5	10	20	50	100	300	∞
$\Delta H_s=$	− 5,37	−11,36	−13,36	−14,96	−16,16	−16,76	−17,11	−17,23	−17,31	−17,627

Acid bromhidric HBr

$n=$	2	3	5	6	10	20	50	100	500	∞
$\Delta H_s=$	−13,86	−15,91	−17,62	−18,25	−19,10	−19,47	−19,82	−19,91	−19,94	−20,02

Acid iodhidric HI

$n=$	2	3	5	10	20	50	100	500	∞
$\Delta H_s=$	−12,54	−14,81	−17,38	−18,50	−18,99	−19,14	−19,18	−19,21	−19,28

Acid sulfuric H_2SO_4

$n=$	0,5	1	2	4	9	99	199	399	1 599	∞
$\Delta H_s=$	− 3,75	− 6,71	−10,02	−12,83	−15,98	−17,60	−17,76	− 18,12	−19,04	−22,05

Acid azotic HNO_3

$n=$	0,5	1	2	3	5	10	20	100	200	∞
$\Delta H_s=$	−2,02	−3,32	−4,98	−5,79	−6,81	−7,31	−7,42	−7,21	−7,18	−7,53

Acid fosforic H_3PO_4

$n=$	1	9	20	100	400
$\Delta H_s=$	−1,74	−4,50	−5,00	−5,27	−5,31

Acid formic HCOOH

$n=$	1	2	50	100
$\Delta H_s=$	−0,17	−0,17	−0,13	−0,15

Acid acetic CH_3COOH

$n=$	0,5	1	1,5	2	4	8	20	50	100
$\Delta H_s=$	+0,13	+0,15	+0,16	+0,15	+0,11	+0,002	−0,17	−0,28	−0,33

Scanned with OKEN Scanner

Călduri de diluare ale unor soluţii apoase. Căldura de diluare ΔH_d dată în tabel reprezintă căldura în kcal, degajată sau absorbită atunci cînd soluţia unui mol de substanţă, dizolvat în n moli de apă de 18°C, se diluează cu m moli de apă la aceeaşi temperatură

Substanţa	n	$n+m$								
		2	5	10	20	50	100	200	400	800
NaOH	3	—	−2,131	—	−3,283	−3,113	−3,000	−2,940	—	—
NaCl	10	—	—	0	—	+0,528	+0,655	+0,705	—	—
Na_2SO_4	50	—	—	—	—	0	+0,665	+1,132	+1,383	+1,483
$NaHSO_4$	10	—	—	0	−0,436	−0,520	−0,558	−0,702	−0,972	−1,193
$NaNO_3$	6	—	—	—	—	+1,644	+1,930	+2,096	—	—
Na_2CO_3	30	—	—	—	—	+0,556	+1,190	+1,601	—	—
KOH	3	—	−1,5	—	−2,68	−2,74	−2,75	−2,75	—	—
$KHSO_4$	20	—	—	—	0	+0,064	+0,030	−0,108	−0,382	−0,766
K_2CO_3	10	—	—	0	—	+0,122	+0,408	+0,598	+0,749	—
NH_4Cl	10	—	—	0	—	+0,121	+0,129	+0,129	—	—
$(NH_4)_2SO_4$	10	—	—	0	—	+0,437	+0,632	+0,750	—	—
NH_4NO_3	2,5	—	+0,641	+1,259	+1,786	+2,292	+2,509	+2,614	—	—
NH_4HCO_3	40	—	—	—	—	—	+0,176	+0,288	+0,384	—
$MgCl_2$	10	—	—	0	−2,322	−3,222	−3,526	−3,731	−3,84	−3,93
$CaCl_2$	10	—	—	0	−1,639	−2,225	−2,355	−2,515	—	—
$BaCl_2$*	50	—	—	—	—	0	+0,035	+0,017	−0,034	−0,098
$CuSO_4$	60	—	—	—	—	—	−0,041	−0,116	—	—
$ZnCl_2$	5	—	0	−1,849	−3,152	−5,317	−6,809	−7,632	−8,020	—
$ZnSO_4$	20	—	—	—	0	−0,318	−0,367	−0,385	—	—
HCOOH	0	−0,167	—	—	—	−0,126	−0,148	−0,149	—	—
CH_3COOH	25	—	—	—	—	−0,0756	−0,1177	−0,1389	−0,1493	−0,1523
CH_3COONa	10	—	—	0	—	−0,416	−0,468	—	—	—
CH_3COOK	5	—	0	−0,790	—	−1,393	−1,499	−1,571	—	—
CH_3COONH_4	2	0	−0,544	−0,900	—	−1,494	−1,625	−1,717	—	—
Acid citric**	25	—	—	—	—	+0,111	+0,956	+0,257	+0,306	+0,353

*15°C;
**20°C.

Scanned with OKEN Scanner

ANEXA IX

Călduri de hidratare ale unor săruri, la 18°C. Căldura de hidratare ΔH_h dată în tabel reprezintă căldura, în kcal, care se degajă la combinarea unui mol de sare anhidră cu n moli de apă lichidă pentru formarea unui hidrat cristalizat

Substanță 1 mol	H_2O n moli	ΔH kcal/mol	Substanță 1 mol	H_2O n moli	ΔH kcal/mol
$NaClO_4$	1	— 2,02	$CaBr_2$	6	—25,76
Na_2SO_3	7	—13,91	$CaSO_4$	0,5	— 1,23
$Na_2S_2O_3$	5	—13,3	$CaSO_4$	2	— 5,02
$Na_4P_2O_7$	10	—23,6	$(CH_3COO)_2Ca$	4	—11,5
K_2S	5	—15,2	$ZnSO_4$	7	—22,81
$K_4[Fe(CN)_6]$	3	— 3,29	$CuCl_2$	2	— 6,87
$(NH_4)_3PO_4$	3	— 6,0	$(CH_3COO)_4Cu$	1	— 1,6
$MgSO_4$	7	—24,26	$(CH_3COO)_2Pb$	3	— 6,9

ANEXA X

Presiunea de vapori $p°$ a unor substanțe în stare lichidă, în mm Hg, la diferite temperaturi

t°C	H_2O	$(C_2H_5)_2O$	C_2H_5OH	$CHCl_3$	CCl_4	C_6H_5Cl
—100		0,05				
— 80		0,6				
— 65			0,021			
— 60		4,1	0,045	0,81		
— 50			0,12	2,06		
— 40		19,0	0,39	4,7		
— 30		37,6	1,04	10,0		
— 20			2,5	19,6	9,8	
— 10		112,3	5,6	34,75	18,5	
— 5			8,3		24,8	
0	4,58	185,3	12,2	61,0	32,9	2,52
5	6,54	233,2	17,3		43,2	
10	9,21	291,7	23,6	100,5	56,0	4,86
15	12,79	360,7	32,2		71,7	
20	17,53	442,2	43,9	159,6	91,0	8,76
25	23,75	537,0	59,0	199,1	114,5	
30	31,82	647,3	78,8	246,0	143,0	15,45
34,6		760,0				
35	42,17		103,7	301,3	176,2	
40	55,32		135,3	366,4	215,8	26,0
45	71,88		174,0	439,0	262,5	
50	92,51		222,2	526,0	317,1	41,98
55	118,04		280,6	625,2	379,3	
60	149,38		352,7	739,6	450,8	65,54
60,9				760,0		
65	187,54		448,8		530,9	
70	233,7		542,5		622,3	97,90
75	289,1		666,1			
76,75					760,0	
78,32			760,0			
80	355,1					144,75

Scanned with OKEN Scanner

ANEXA X (continuare)

t°C	H_2O	$(C_2H_5)_2O$	C_2H_5OH	$CHCl_3$	CCl_4	C_6H_5Cl
85	433,6					208,35
90	525,76					292,75
95	633,9					402,55
100	760,0					542,80
110						718,95
120						760,0
130						
132						

ANEXA XI

Călduri de formare ale unor substanțe chimice, în condiții standard (25°C și 1 at)

Substanța	Stare	$\Delta H°_{298}$ kcal/mol	Substanța	Formula chimică	Stare	$\Delta H°_{298}$ kcal/mol
			Metan	CH_4	g	−17,89
AgCl	s	− 30,35	Etan	C_2H_6	g	−20,24
AgBr	s	− 23,78	Propan	C_3H_8	g	−24,82
$AlCl_3$	s	−166,11	*n*-Butan	C_4H_{10}	l	−34,95
Al_2O_3	s	−399,14	*n*-Pentan	C_5H_{12}	l	−41,36
$CaCl_2$	s	−205,54	Etenă	C_2H_4	g	12,496
CO	g	− 26,41	Propenă	C_3H_6	g	4,88
CO_2	g	− 94,05	1-Butenă	C_4H_8	g	0,28
CaO	s	− 86,76	Acetilenă	C_2H_2	g	54,19
$CaCO_3$	s	−288,48	Benzen	C_6H_6	l	11,72
$CaCl_2$	s	−190	Toluen	C_7H_8	l	2,87
CuO	s	− 37,04	Etilbenzen	C_8H_{10}	l	− 2,98
H_2O	l	− 68,32	Naftalină	$C_{10}H_8$	s	16,70
HF	g	− 64,29	Antracen	$C_{14}H_{10}$	s	26,74
HCl	g	− 22,06	Tetraclorură de carbon	CCl_4	l	−33,19
HBr	g	− 8,65	Formaldehidă	CH_2O	g	−28,48
HI	g	− 6,19	Acid formic	HCOOH	l	−99,53
KCl	s	−104,17	Alcool metilic	CH_3OH	l	−57,00
MgO	s	−143,88	Acetaldehidă	CH_3CHO	l	−46,00
$MgCO_3$	s	−266,01	Acid acetic	CH_3COOH	l	−117,7
NH_3	g	− 11,04	Alcool etilic	CH_3CH_2OH	l	−66,35
NO	g	21,06	Fenol	C_6H_5OH	s	−38,37
NO_2	g	8,09	Metilamină	CH_3NH_2	l	− 9,1
SO_2	g	− 70,98	Anilină	$C_6H_5NH_2$	l	7,2
SO_3	g	− 74,45	Fosgen	$COCl_2$	g	−53,3
$ZnCl_2$	s	− 99,43	Uree	$OC(NH_2)_2$	s	−77,2
ZnO	s	− 83,17				

g = gaz, l = lichid, s = solid.

Scanned with OKEN Scanner

ANEXA XII

Călduri de ardere ale unor substanțe organice, în condiții standard (25°C, 1 at)

Substanța	Stare	ΔH_c kcal/mol	Substanța	Stare	ΔH_c kcal/mol
Metan	g	— 212,80	Toluen	l	— 934,50
Etan	g	— 372,82	Etilbenzen	l	—1 091,00
Propan	l	— 526,78	*o*-xilen	l	—1 088,20
n-Butan	l	— 682,84	Naftalină	s	—1 231,80
n-Pentan	l	— 838,80	Antracen	s	—1 684,80
n-Hexan	l	— 995,01	Formaldehidă	g	— 134,10
n-Heptan	l	—1 151,30	Acid formic	l	— 62,90
n-Octan	l	—1 307,50	Alcool metilic	l	— 173,64
n-Nonan	l	—1 463,80	Acetaldehidă	l	— 278,80
n-Decan	l	—1 620,1	Acid acetic	l	— 208,6
Ciclopentan	l	— 786,54	Alcool etilic	l	— 327,22
Ciclohexan	l	— 936,88	Acetonă	l	— 430,9
Etilenă	g	— 337,23	Fenol	s	— 732,7
Propilenă	g	— 491,99	Benzaldehidă	l	— 844,3
1-Butenă	g	— 649,76	Ciclohexanol	l	— 890,3
Izopren	l	— 760,00	Alcool benzilic	l	— 892,3
Butadienă	g	— 618,5	Acid benzoic	s	— 772,1
Acetilenă	g	— 310,61	Anhidridă moleică	s	— 334,8
Benzen	l	— 780,98	Anhidridă ftalică	s	— 783,5

g = gaz; l = lichid; s = solid.

ANEXA XIII

Produși de solubilitate (produși ionici), K_S, ai unor săruri greu solubile în apă

Substanța	Temperatura, °C	Produs de solubilitate	Substanța	Temperatura, °C	Produs de solubilitate
$AgBrO_3$	25	$5{,}77 \cdot 10^{-5}$	CuSCN	18	$1{,}6 \cdot 10^{-11}$
AgBr	25	$6{,}3 \cdot 10^{-13}$	CuS	10	$1{,}2 \cdot 10^{-42}$
Ag_2CO_3	25	$6{,}15 \cdot 10^{-12}$	FeS	18	$5 \cdot 10^{-18}$
AgCN	25	$7 \cdot 10^{-15}$	$MgCO_3$	12	$2{,}6 \cdot 10^{-5}$
AgCl	20	$1{,}61 \cdot 10^{-10}$	MgF_2	27	$6{,}4 \cdot 10^{-8}$
Ag_2CrO_4	25	$4{,}05 \cdot 10^{-12}$	MnS	18	$7 \cdot 10^{-16}$
$Ag_2Cr_2O_7$	25	$2 \cdot 10^{-7}$	Hg_2Br_2	25	$1{,}3 \cdot 10^{-21}$
AgI	25	$0{,}97 \cdot 10^{-16}$	Hg_2Cl_2	25	$2 \cdot 10^{-18}$
Ag_2SO_4	18	$5 \cdot 10^{-5}$	Hg_2I_2	25	$1{,}2 \cdot 10^{-28}$
Ag_2S	10	$5{,}7 \cdot 10^{-51}$	Hg_2SO_4	25	$4{,}8 \cdot 10^{-7}$
AgSCN	25	$1{,}16 \cdot 10^{-12}$	Hg_2S	—	$\approx 10^{-47}$
$BaCO_3$	16	$7 \cdot 10^{-9}$	HgS	26	$3 \cdot 10^{-54}$
BaF_2	18	$1{,}7 \cdot 10^{-6}$	NiS	20	$1{,}1 \cdot 10^{-27}$
BaC_2O_4	18	$1{,}62 \cdot 10^{-7}$	$PbBr_2$	25	$3{,}9 \cdot 10^{-5}$
$BaSO_4$	25	$1{,}08 \cdot 10^{-10}$	$PbCO_3$	18	$3{,}3 \cdot 10^{-14}$
$CaCO_3$	25	$0{,}87 \cdot 10^{-8}$	$PbCl_2$	25	$2{,}12 \cdot 10^{-5}$
CaF_2	18	$3{,}4 \cdot 10^{-11}$	$PbCrO_4$	18	$1{,}77 \cdot 10^{-14}$
CaC_2O_4	25	$2{,}57 \cdot 10^{-9}$	PbF_2	9	$2{,}7 \cdot 10^{-8}$
$CaSO_4$	10	$6{,}1 \cdot 10^{-5}$	$Pb_3(PO_4)_2$	375	$2{,}95 \cdot 10^{-44}$
CoS	20	$1{,}9 \cdot 10^{-27}$	PbI_2	25	$9{,}83 \cdot 10^{-9}$
CuBr	18..20	$4{,}15 \cdot 10^{-8}$	$PbSO_4$	25	$1{,}58 \cdot 10^{-8}$
CuCl	18..20	$1{,}02 \cdot 10^{-6}$	PbS	18	$3{,}4 \cdot 10^{-28}$
CuI	18..20	$5{,}06 \cdot 10^{-12}$	ZnS (α)	20	$6{,}9 \cdot 10^{-26}$
Cu_2S	16..18	$2 \cdot 10^{-47}$	ZnS (β)	25	$1{,}1 \cdot 10^{-24}$

Scanned with OKEN Scanner

Erată

Pg.	Rîndul	În loc de	Se va citi
31	14 de jos	$CH_3—CH=CH_2—CH_2—CH_3$	$CH_3—CH=CH—CH_2—CH_3$
33	7 de sus	10,66% H_2O	10,66% H_2
49	17 de sus	—35,85 kcla/mol pentru NaB_2O_7	—35,85 kcal/mol pentru $Na_2B_4O_7$
65	14 de sus	CH_3OH x%	CH_3OH c%
86	2 de jos	$C_{B_0}-C_A=C_{B_0}-C_B$	$C_{A_0}-C_A=C_{B_0}-C_B$
97	2 de sus	$\int_{R_{R_0}}^{C_R} k_2 dC_R$	$\int_{C_{R_0}}^{C_R} k_2 dC_R$
108	7 de sus	$\frac{d(\Delta U)}{dT}=\frac{\partial U_f}{\partial T}-\frac{\partial U_i}{\partial T}$ $Cv_f-Cv_i=Cv$	$\frac{d(\Delta U)}{dT}=\frac{\partial U_f}{\partial T}-\frac{\partial U_i}{\partial T}=$ $=Cv_f-Cv_i=\Delta Cv$
108	9 de sus	$\frac{d(\Delta H)}{dT}=\frac{\partial H_f}{\partial T}-\frac{\partial H_i}{\partial T}$ $Cp_f-Cp_i=\Delta Cp$	$\frac{d(\Delta H)}{dT}=\frac{\partial H_f}{\partial T}-\frac{\partial H_i}{\partial T}=$ $=Cp_f-Cp_i=\Delta Cp$
116	4 de jos	**ECHILIBRARE DE DISOCIERE**	**ECHILIBRE DE DISOCIERE**
138	16 de jos	$C_6H_5\overset{+}{N}H_2$	$C_6H_5\overset{+}{N}H_3$
139	7 de jos	$\alpha_1=0{,}111\cdot10^{-2}$	$\alpha_2=0{,}111\cdot10^{-2}$
139	4 de jos	$\alpha_2=0{,}379\cdot10^{-5}$	$\alpha_3=0{,}379\cdot10^{-5}$
154	9 de jos	$K_h=\frac{C_{NH_3}\cdot C_{H_3^+}}{C^+_{NH_4}}$	$K_h=\frac{C_{NH_3}\cdot C_{H_3O^+}}{C^+_{NH_4}}$
157	17 de sus	$CaSO_4+\ldots$	$CuSO_4+\ldots$
162	16 de sus	$2HCrO_4^2$	$2HCrO_4^{2-}$
166	1 de sus	**... punere în execuție.**	**... punere în ecuație.**
171	13 de sus	$Fe(CN)_6]^4+$	$Fe(CN)_6]^{4-}$
173	3 și 4 de sus	$Red_1 \rightarrow Ox_1+ne-E_1$ $Red_2 \rightarrow Ox_2+ne-E_2$	$Red_1 \rightarrow Ox_1+ne-\quad E_1$ $Red_2 \rightarrow Ox_2+ne-\quad E_2$
186	14 de jos	$(-)Zn\|Zn^{2+}2NO_3^-\|\|Ag+NO_3^-\|Ag^+(+)$	$(-)Zn\|Zn^{2+}2NO_3^-\|\|Ag^+NO_3^-\|Ag(+)$
207	17 de jos	$\int_0^{C_f}\frac{dC(\tau)}{C(\tau)}$	$\int_{C_0}^{C_f}\frac{dC(\tau)}{C(\tau)}$

Scanned with OKEN Scanner

Erată

Pg.	Rîndul	În loc de	Se va citi
31	14 de jos	$CH_3—CH=CH_2—CH_2—CH_3$	$CH_3—CH=CH—CH_2—CH_3$
33	7 de sus	10,66% H_2O	10,66% H_2
49	17 de sus	—35,85 kcla/mol pentru NaB_2O_7	—35,85 kcal/mol pentru $Na_2B_4O_7$
65	14 de sus	CH_3OH x%	CH_3OH c%
86	2 de jos	$C_{B_0}-C_A=C_{B_0}-C_B$	$C_{A_0}-C_A=C_{B_0}-C_B$
97	2 de sus	$\int_{R_{R_0}}^{C_R} k_2 dC_R$	$\int_{C_{R_0}}^{C_R} k_2 dC_R$
108	7 de sus	$\frac{d(\Delta U)}{dT}=\frac{\partial U_f}{\partial T}-\frac{\partial U_i}{\partial T}$ $C_{v_f}-C_{v_i}=C_v$	$\frac{d(\Delta U)}{dT}=\frac{\partial U_f}{\partial T}-\frac{\partial U_i}{\partial T}=$ $=C_{v_f}-C_{v_i}=\Delta C_v$
108	9 de sus	$\frac{d(\Delta H)}{dT}=\frac{\partial H_f}{\partial T}-\frac{\partial H_i}{\partial T}$ $C_{p_f}-C_{p_i}=\Delta C_p$	$\frac{d(\Delta H)}{dT}=\frac{\partial H_f}{\partial T}-\frac{\partial H_i}{\partial T}=$ $=C_{p_f}-C_{p_i}=\Delta C_p$
116	4 de jos	**ECHILIBRARE DE DISOCIERE**	**ECHILIBRE DE DISOCIERE**
138	16 de jos	$C_6H_5\overset{+}{N}H_2$	$C_6H_5\overset{+}{N}H_3$
139	7 de jos	$\alpha_1=0{,}111\cdot10^{-2}$	$\alpha_2=0{,}111\cdot10^{-2}$
139	4 de jos	$\alpha_2=0{,}379\cdot10^{-5}$	$\alpha_3=0{,}379\cdot10^{-5}$
154	9 de jos	$K_h=\frac{C_{NH_3}\cdot C_{H_3^+}}{C^+_{NH_4}}$	$K_h=\frac{C_{NH_3}\cdot C_{H_3O^+}}{C^+_{NH_4}}$
157	17 de sus	$CaSO_4+\ldots$	$CuSO_4+\ldots$
162	16 de sus	$2HCrO_4^2$	$2HCrO_4^{2-}$
166	1 de sus	**...punere în execuție.**	**...punere în ecuație.**
171	13 de sus	$Fe(CN)_6]^{4+}$	$Fe(CN)_6]^{4-}$
173	3 și 4 de sus	$Red_1 \rightarrow Ox_1+ne-E_1$ $Red_2 \rightarrow Ox_2+ne-E_2$	$Red_1 \rightarrow Ox_1+ne-\quad E_1$ $Red_2 \rightarrow Ox_2+ne-\quad E_2$
186	14 de jos	$(-)Zn\|Zn^{2+}2NO_3^-\|\|Ag^+NO_3^-\|Ag^+(+)$	$(-)Zn\|Zn^{2+}2NO_3^-\|\|Ag^+NO_3^-\|Ag(+)$
207	17 de jos	$\int_0^{C_f}\frac{dC(\tau)}{C(\tau)}$	$\int_{C_0}^{C_f}\frac{dC(\tau)}{C(\tau)}$

Scanned with OKEN Scanner

Pg.	Rîndul	În loc de	Se va citi
223	1 de jos	$\frac{m_4}{m_3+m_4-m_5}=100=83{,}3\%$	$\frac{m_4}{m_3+m_3-m_5}\cdot 100=83{,}3\%$
226	4 de jos	$x=6\cdot 10^{-3}$ moli Complexon III	$x=6\cdot 10^{-5}$ moli Complexon III
226	1 de jos	$\ldots 6^3\cdot 10^{-5}\cdot 56\cdot 10^3=\ldots$	$\ldots 6\cdot 10^{-5}\cdot 56\cdot 10^3=\ldots$
256	15 de sus	$a_1=S_k(2{,}8S_2=1{,}1A_2+0{,}7F_2)-C_2$	$a_1=S_k(2{,}8S_2+1{,}1A_2+0{,}7F_2)-C_2$
271	4 de jos	$K_c=\frac{225-336\rho^\circ+125{,}44(\rho^\circ)^2}{2\rho^\circ(17{,}2-11{,}2\rho^\circ(250{,}88\rho^\circ-168)}$	$K_c=\frac{225-336\rho^\circ+125{,}44(\rho^\circ)^2}{2\rho^\circ(17{,}2-11{,}2\rho^\circ)(250{,}88\rho^\circ-168)}$
272	3 de jos	...din reacţie, şi...	...din reacţie, ρ° şi...
273	23 de jos	1) Volumul	1) Volumul (c.n)
285	2 de sus	$M_{C_6H_5CH_2Cl_3}=126{,}5$	$M_{C_6H_5CH_2Cl}=126{,}5$
298	16 de jos	...aminoliză...	...amonoliză...
300	10 de sus	$\frac{+CaCO_3}{-CaCl_2;\ -1/2CO_2;\ -1/2H_2O}$	$\frac{+1/2CaCO_3}{-1/2CaCl_2;\ -1/2CO_2;\ -1/2H_2O}$
307	7 de jos	$C_3H_{10}O_3$	$C_6H_{10}O_3$
307	6 de jos	$m_{CH_2=CH_2}\left(7{,}6923:\frac{100}{95}+\ldots\right.$	$m_{CH_2=CH_2}=\left(7{,}6923\cdot\frac{100}{95}+\ldots\right.$
314	11 de jos	$\%CH_3COOH\ \frac{1\,956{,}42}{4\,160{,}215}\cdot 100=\ldots$	$\%CH_3COOH=\frac{1\,956{,}42}{4\,160{,}215}\cdot 100=\ldots$
332	6 de jos	$v_{p_1}=6v_{p_2}$	$v_{p_2}=6v_{p_1}$

Scanned with OKEN Scanner

SISTEMUL PERIODIC AL ELEMENTELOR

Perioade	Straturi	ELEMENTELE GRUPELOR PRINCIPALE — Electronul distinctiv într-un orbital *s*	*p*	ELEMENTELE TRANZIȚIONALE — Electronul distinctiv într-un orbital *d*	LANTANIDE – ACTINIDE — Electronul distinctiv într-un orbital *f*
1	K	1 H 1	2 He 2		
2	L K	3 Li 1 2	4 Be 2 2	5 B 3 2	6 C 4 2	7 N 5 2	8 O 6 2	9 F 7 2	10 Ne 8 2
3	M L K	11 Na 1 8 2	12 Mg 2 8 2	13 Al 3 8 2	14 Si 4 8 2	15 P 5 8 2	16 S 6 8 2	17 Cl 7 8 2	18 Ar 8 8 2
4	N M L K	19 K 1 8 8 2	20 Ca 2 8 8 2	21 Sc 2 9 8 2	22 Ti 2 10 8 2	23 V 2 11 8 2	24 Cr 1 13 8 2	25 Mn 2 13 8 2	26 Fe 2 14 8 2	27 Co 2 15 8 2	28 Ni 2 16 8 2	29 Cu 1 18 8 2	30 Zn 2 18 8 2	31 Ga 3 18 8 2	32 Ge 4 18 8 2	33 As 5 18 8 2	34 Se 6 18 8 2	35 Br 7 18 8 2	36 Kr 8 18 8 2
5	O N M L K	37 Rb 1 8 18 8 2	38 Sr 2 8 18 8 2	39 Y 2 9 18 8 2	40 Zr 2 10 18 8 2	41 Nb 1 12 18 8 2	42 Mo 1 13 18 8 2	43 Tc 1 14 18 8 2	44 Ru 1 15 18 8 2	45 Rh 1 16 18 8 2	46 Pd 0 18 18 8 2	47 Ag 1 18 18 8 2	48 Cd 2 18 18 8 2	49 In 3 18 18 8 2	50 Sn 4 18 18 8 2	51 Sb 5 18 18 8 2	52 Te 6 18 18 8 2	53 J 7 18 18 8 2	54 Xe 8 18 18 8 2
6	P O N M L K	55 Cs 1 8 18 18 8 2	56 Ba 2 8 18 18 8 2	57 La 2 9 18 18 8 2	72 Hf 2 10 32 18 8 2	73 Ta 2 11 32 18 8 2	74 W 2 12 32 18 8 2	75 Re 2 13 32 18 8 2	76 Os 2 14 32 18 8 2	77 Ir 1 15 32 18 8 2	78 Pt 1 16 32 18 8 2	79 Au 1 17 32 18 8 2	80 Hg 2 18 32 18 8 2	81 Pb 3 18 32 18 8 2	82 Bi 4 18 32 18 8 2	83 Po 5 18 32 18 8 2	84 At 6 18 32 18 8 2	85 Rn 7 18 32 18 8 2	86 8 18 32 18 8 2
7	Q P O N M L K	87 Fr 2 18 32 18 8 2	88 Ra 2 18 32 18 8 2	89 Ac 2 9 18 32 18 8 2															
	Grupa	I a	II a	III a	IV a	V a	VI a	VII a	0 —	III b	IV b	V b	VI b	VII b	VIII	I b	II b	III	

	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
P O N M L K	Ce 2 9 19 18 8 2	Pr 2 9 20 18 8 2	Ne 2 9 21 18 8 2	Pm 2 9 22 18 8 2	Sm 2 9 23 18 8 2	Eu 2 9 24 18 8 2	Gd 2 9 25 18 8 2	Tb 2 9 26 18 8 2	Dy 2 9 27 18 8 2	Ho 2 9 28 18 8 2	Er 2 9 29 18 8 2	Tm 2 9 30 18 8 2	Yb 2 9 31 18 8 2	Lu 2 9 32 18 8 2

	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
Q P O N M L K	Th 2 10 18 32 18 8 2	Pa 2 9 20 32 18 8 2	U 2 9 21 32 18 8 2	Np 2 9 22 32 18 8 2	Pu 2 9 23 32 18 8 2	Am 2 9 24 32 18 8 2	Cm 2 9 25 32 18 8 2	Bk 2 9 26 32 18 8 2	Cf 2 9 27 32 18 8 2	Es 2 9 28 32 18 8 2	Fm 2 9 29 32 18 8 2	Md 2 9 30 32 18 8 2	No 2 9 31 32 18 8 2	Lw 2 9 32 32 18 8 2

Scanned with OKEN Scanner

10002409300540 2

Scanned with OKEN Scanner

SISTEMUL PERIODIC AL ELEMENTELOR

CARACTERUL IONIC AL LEGĂTURII CHIMICE SIMPLE ÎN FUNCȚIE DE DIFERENȚA ELECTRONEGATIVITĂȚILOR △X

△X	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0	1,1	1,2	1,3	1,4	1,5	1,6
% IONICITATE	0,5	1	2,5	4	6	9	12	15	19	22	26	30	34	39	43	47
△X	1,7	1,8	1,9	2,0	2,1	2,2	2,3	2,4	2,5	2,6	2,7	2,8	2,9	3,0	3,1	3,2
% IONICITATE	51	55	59	63	67	70	74	76	79	82	84	86	88	89,5	91	92

	Ia	IIa	IIIb	IVb	Vb	VIb	VIIb	VIII	VIII	VIII	Ib	IIb	IIIa	IVa	Va	VIa	VIIa	GAZE INERTE
1	1 1,008 2,1 H HIDROGEN $1s^1$																	2 4,00 - He HELIU $1s^2$
2	3 6,94 1,0 Li LITIU $1s^2 2s^1$	4 9,01 1,5 Be BERILIU $1s^2 2s^2$											5 10,8 2,0 B BOR $1s^2 2s^2 2p^1$	6 12,01 2,5 C CARBON $1s^2 2s^2 2p^2$	7 14,01 3,0 N AZOT $1s^2 2s^2 2p^3$	8 16,00 3,5 O OXIGEN $1s^2 2s^2 2p^4$	9 19,00 4,0 F FLUOR $1s^2 2s^2 2p^5$	10 20,2 - Ne NEON $1s^2 2s^2 2p^6$
3	11 23,00 0,9 Na SODIU $[Ne]3s^1$	12 24,31 1,2 Mg MAGNEZIU $[Ne]3s^2$											13 27,0 1,5 Al ALUMINIU $[Ne]3s^2 3p^1$	14 28,1 1,8 Si SILICIU $[Ne]3s^2 3p^2$	15 31,0 2,1 P FOSFOR $[Ne]3s^2 3p^3$	16 32,1 2,5 S SULF $[Ne]3s^2 3p^4$	17 35,5 3,0 Cl CLOR $[Ne]3s^2 3p^5$	18 39,9 - Ar ARGON $[Ne]3s^2 3p^6$
4	19 39,10 0,8 K POTASIU $[Ar]4s^1$	20 40,08 1,0 Ca CALCIU $[Ar]4s^2$	21 45,0 1,3 Sc SCANDIU $[Ar]3d^1 4s^2$	22 47,9 1,5 Ti TITAN $[Ar]3d^2 4s^2$	23 50,9 1,6 V VANADIU $[Ar]3d^3 4s^2$	24 52,0 1,6 Cr CROM $[Ar]3d^5 4s^1$	25 54,9 1,3 Mn MANGAN $[Ar]3d^5 4s^2$	26 55,8 1,8 Fe FIER $[Ar]3d^6 4s^2$	27 58,9 1,8 Co COBALT $[Ar]3d^7 4s^2$	28 58,7 1,9 Ni NICHEL $[Ar]3d^8 4s^2$	29 63,5 1,9 Cu CUPRU $[Ar]3d^{10} 4s^1$	30 65,4 1,6 Zn ZINC $[Ar]3d^{10} 4s^2$	31 69,7 1,6 Ga GALIU $[Ar]3d^{10} 4s^2 4p^1$	32 72,6 1,8 Ge GERMANIU $[Ar]3d^{10} 4s^2 4p^2$	33 75,0 2,0 As ARSEN $[Ar]3d^{10} 4s^2 4p^3$	34 79,0 2,4 Se SELENIU $[Ar]3d^{10} 4s^2 4p^4$	35 80,0 2,8 Br BROM $[Ar]3d^{10} 4s^2 4p^5$	36 83,8 - Kr KRIPTON $[Ar]3d^{10} 4s^2 4p^6$
5	37 85,5 0,8 Rb RUBIDIU $[Kr]5s^1$	38 87,6 1,0 Sr STRONȚIU $[Kr]5s^2$	39 88,9 1,3 Y YTTRIU $[Kr]4d^1 5s^2$	40 91,2 1,4 Zr ZIRCONIU $[Kr]4d^2 5s^2$	41 92,9 1,6 Nb NIOBIU $[Kr]4d^4 5s^1$	42 95,9 1,8 Mo MOLIBDEN $[Kr]4d^5 5s^1$	43 98 1,9 Tc TEHNEȚIU $[Kr]4d^5 5s^2$	44 101,1 2,2 Ru RUTENIU $[Kr]4d^7 5s^1$	45 102,9 2,2 Rh RODIU $[Kr]4d^8 5s^1$	46 106,4 2,2 Pd PALADIU $[Kr]4d^{10} 5s^0$	47 107,9 1,9 Ag ARGINT $[Kr]4d^{10} 5s^1$	48 112,4 1,7 Cd CADMIU $[Kr]4d^{10} 5s^2$	49 114,8 1,7 In INDIU $[Kr]4d^{10} 5s^2 5p^1$	50 118,7 1,8 Sn STANIU $[Kr]4d^{10} 5s^2 5p^2$	51 121,8 1,9 Sb STIBIU $[Kr]4d^{10} 5s^2 5p^3$	52 127,6 2,1 Te TELUR $[Kr]4d^{10} 5s^2 5p^4$	53 126,9 2,5 I IOD $[Kr]4d^{10} 5s^2 5p^5$	54 131,3 - Xe XENON $[Kr]4d^{10} 5s^2 5p^6$
6	55 132,9 0,7 Cs CESIU $[Xe]6s^1$	56 137,3 0,9 Ba BARIU $[Xe]6s^2$	57 138,9 1,1 La LANTAN $[Xe]5d^1 6s^2$	72 170,5 1,3 Hf HAFNIU $[Xe]5f^{14} 5d^2 6s^2$	73 180,9 1,5 Ta TANTAL $[Xe]4f^{14} 5d^3 6s^2$	74 183,9 1,7 W WOLFRAM $[Xe]4f^{14} 5d^4 6s^2$	75 186,2 1,9 Re RENIU $[Xe]4f^{14} 5d^5 6s^2$	76 190,2 2,2 Os OSMIU $[Xe]4f^{14} 5d^6 6s^2$	77 192,2 2,2 Ir IRIDIU $[Xe]4f^{14} 5d^7 6s^2$	78 195,1 2,2 Pt PLATIN $[Xe]4f^{14} 5d^9 6s^1$	79 197,0 2,4 Au AUR $[Xe]4f^{14} 5d^{10} 6s^1$	80 200,6 1,9 Hg MERCUR $[Xe]4f^{14} 5d^{10} 6s^2$	81 204,4 1,8 Tl TALIU $[Xe]4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^1$	82 207,2 1,8 Pb PLUMB $[Xe]4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^2$	83 209,0 1,9 Bi BISMUT $[Xe]4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^3$	84 210 2,0 Po POLONIU $[Xe]4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^4$	85 210 2,2 At ASTATIN $[Xe]4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^5$	86 222 - Rn RADON $[Xe]4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^6$
7	87 223 0,7 Fr FRANCIU $[Rn]7s^1$	88 226 0,9 Ra RADIU $[Rn]7s^2$	89 227 1,1 Ac ACTINIU $[Rn]6d^1 7s^2$															

● LANTANIDE:

58 140,1 1,1 Ce CERIU $[Xe]4f^2 5d^0 6s^2$	59 140,9 1,1 Pr PRASEODIM $[Xe]4f^3 5d^0 6s^2$	60 144,2 1,2 Nd NEODIM $[Xe]4f^4 5d^0 6s^2$	61 145 - Pm PROMETIU $[Xe]4f^5 5d^0 6s^2$	62 150,4 1,2 Sm SAMARIU $[Xe]4f^6 5d^0 6s^2$	63 152,0 - Eu EUROPIU $[Xe]4f^7 5d^0 6s^2$	64 157,2 1,1 Gd GADOLINIU $[Xe]4f^7 5d^1 6s^2$	65 158,9 1,2 Tb TERBIU $[Xe]4f^9 5d^0 6s^2$	66 162,5 1,2 Dy DISPROSIU $[Xe]4f^{10} 5d^0 6s^2$	67 164,9 1,2 Ho HOLMIU $[Xe]4f^{11} 5d^0 6s^2$	68 167,3 1,2 Er ERBIU $[Xe]4f^{12} 5d^0 6s^2$	69 168,9 1,2 Tm TULIU $[Xe]4f^{13} 5d^0 6s^2$	70 173,0 1,1 Yb YTERBIU $[Xe]4f^{14} 5d^0 6s^2$	71 175,0 1,2 Lu LUTETIU $[Xe]4f^{14} 5d^1 6s^2$

●● ACTINIDE:

90 232,0 1,3 Th TORIU $[Rn]5f^0 6d^2 7s^2$	91 231 1,5 Pa PROTACTINIU $[Rn]5f^2 6d^1 7s^2$	92 238,0 1,7 U URANIU $[Rn]5f^3 6d^1 7s^2$	93 239 1,3 Np NEPTUNIU 10^6 ani	94 242 1,3 Pu PLUTONIU 10^5 ani	95 243 1,3 Am AMERICIU 7650 ani	96 247 1,3 Cm CURIUM 10^7 ani	97 247 1,3 Bk BERKELIU 10^4 ani	98 249 Cf CALIFORNIU 360 ani	99 254 Es EINSTEINIU 480 zile	100 257 Fm FERMIU 79 zile	101 256 Md MENDELEEVIU 1,5 ore	102 256 No NOBELIU 8 sec	103 257 Lw LAWRENȚIU 8 sec

LEGENDA:

Simbol:
SOLID X
LICHID ⊗
GAZ ⊗
ARTIFICIAL

Z MA
x Simbol
DENUMIREA
Formula electronică